



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

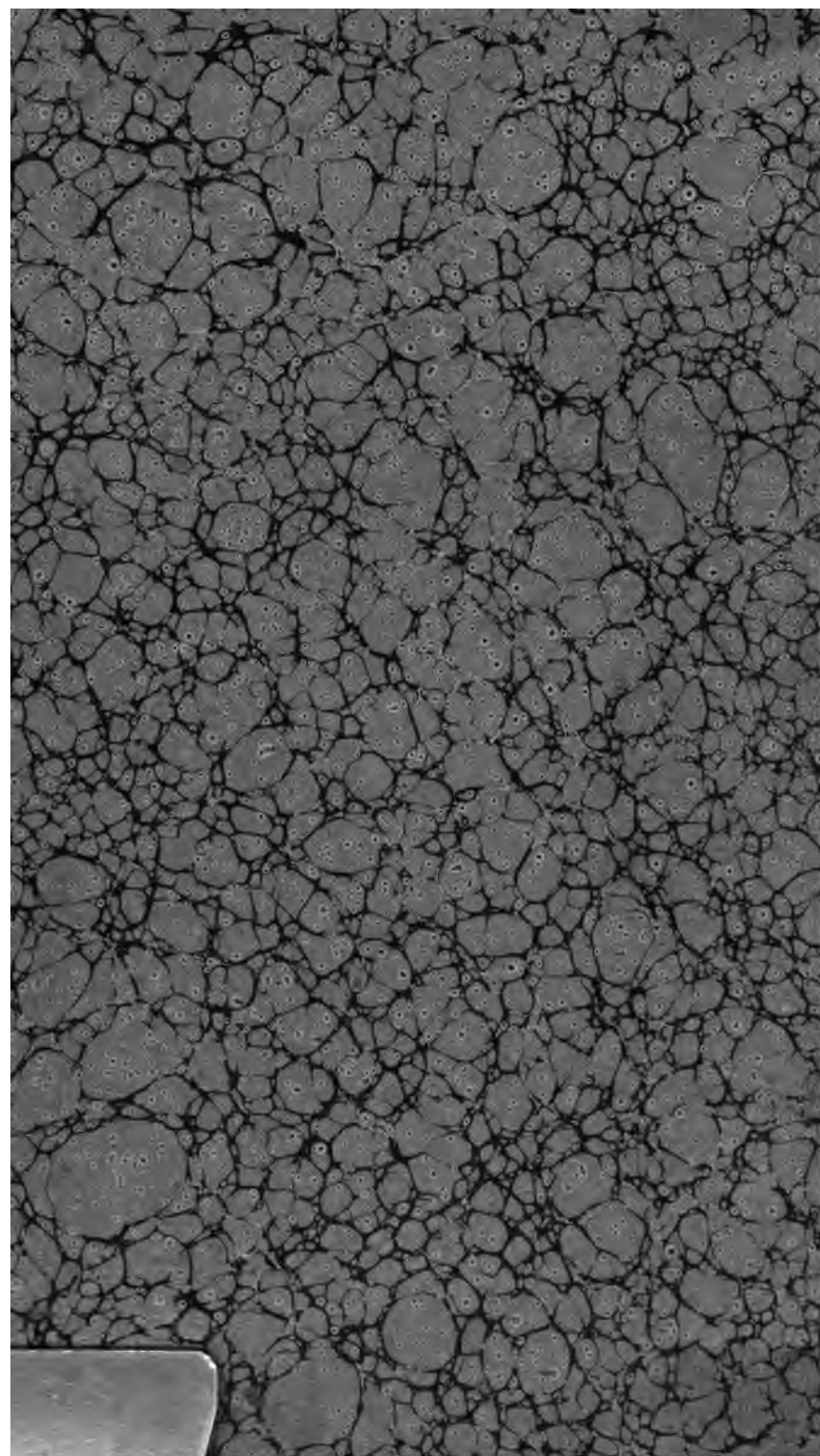
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

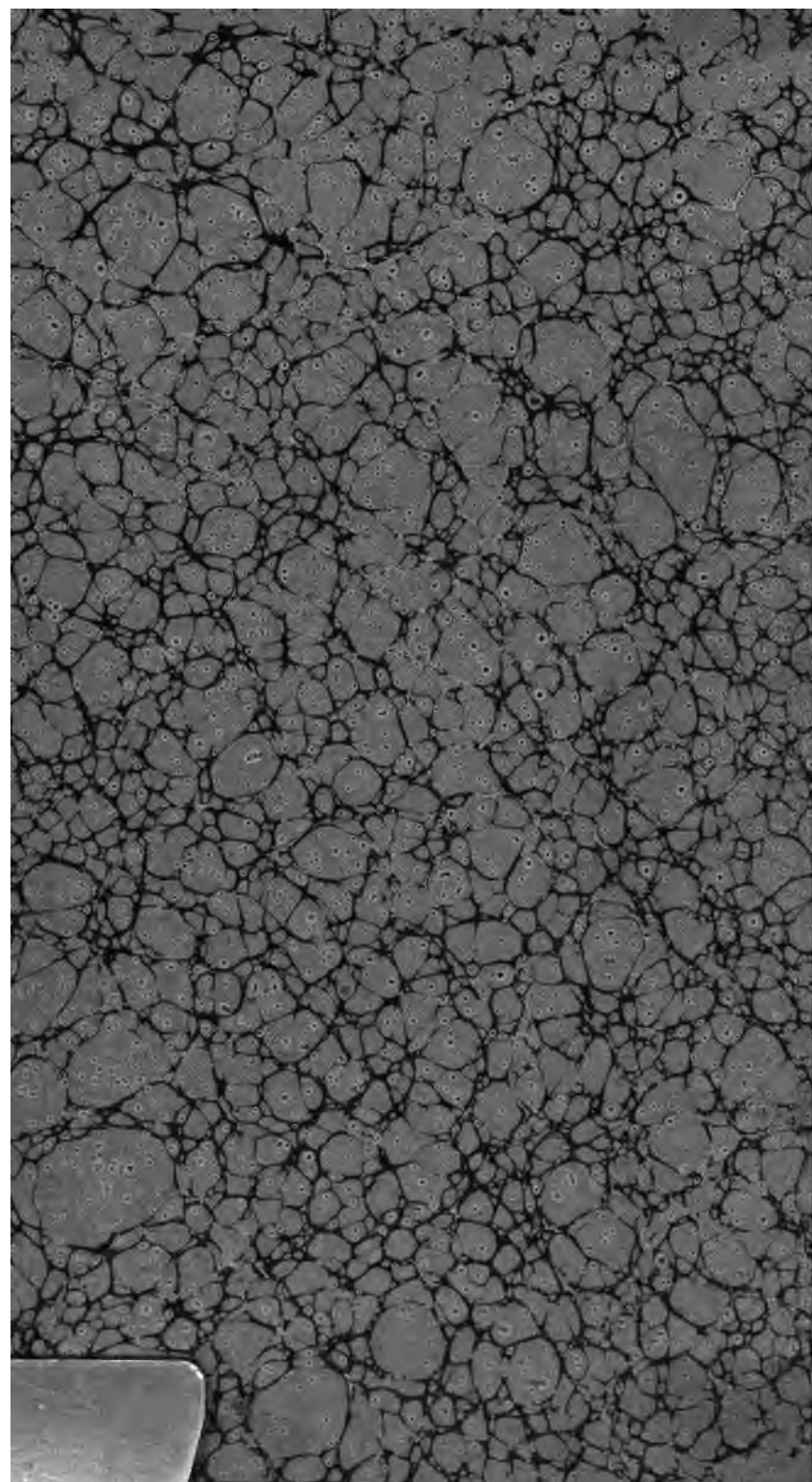
Stanford University Libraries



3 6105 003 356 321









BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

9

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ
ET
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP
FÉLIX LE BLANC & AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, A. GIRARD, CH. LAUTH, A. RICHE,
SCHÜTZENBERGER, THOYOT, A. VÉE & E. WILLM

ANNÉE 1867

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME VII

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 77, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

—
1867

NEUVIÈME ANNÉE

**LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

a.38984.

MAR 5 1900

LISTE ALPHABÉTIQUE
DES
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS (1)
(1867)

Siège de la Société : Rue de Grenelle-Saint-Germain, 84

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ IMPÉRIALE D'HORTICULTURE)

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS

MM. ARMAND.	MM. DUMAS (J.-B.).	MM. SALET.
BERTHELOT.	GUIGNET.	SCHREURER-KESTNER.
CAVENTOU (Eugène).	GUNDELACH.	THÉNARD (baron).
CLOEZ.	MARGUERITTE.	TUTSCHEFF.
DOLFUSS (Aug.).	ROUSSILLE.	WURTZ (Ad.).

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ALFROY DUGUET, 18, boulevard Saint-Michel.
AMAGAT, 6, rue des Fossés-Saint-Victor.
ASSELINE, 18, rue Labruyère.
AUDOUIN (Paul), 14, rue Cuvier.
BALARD (de l'Institut), membre du conseil de la Société, 72, rue de l'Ouest.
BARRAL, 82, rue Notre-Dame-des-Champs.
BARNESWIL, membre du conseil, 16, rue Saint-Florentin.

(1) MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance aux Secrétaires ou à l'Agent de la Société des changements survenus dans les adresses. Affranchir.)

- MM. BAUDRIMONT (Ernest), hôpital Sainte-Eugénie, rue de Charenton.
 BÉRARD (Paul), 10, carrefour de l'Odéon.
 BERTÈCHE, 132, boulevard Magenta.
 BERTHELOT (M.), membre du conseil de la Société, et souscripteur perpétuel, 57, boulevard Saint-Michel.
 BILLEQUIN, 57, boulevard du Prince-Eugène.
 BOUDET (Félix), 21, rue du Cherche-Midi.
 BOUILHET, 56, rue de Bondy.
 BOUIS (Jules), secrétaire de la Société, 57, rue des Martyrs.
 BOURGEOIS, 25, quai Impérial, à Puteaux (Seine).
 BOURGOIN, hôpital du Midi.
 BOUSSINGAULT (Joseph), 6, rue des Vosges.
 BOUTMY (Eugène), 24, rue de Condé.
 BRASSIER, au Conservatoire impérial des Arts-et-Métiers.
 BRIOIS, 4, rue de la Douane.
 BRUNET, 17, rue Duguay-Trouin.
 BUCHET, 17, rue de la Roquette.
 BUFFET, 6, rue Bergère.
 BUIGNET, 36, boulevard Saint-Michel.
 CAHOURS (A.), hôtel des Monnaies.
 CAMPBELL-MORFIT, 12, avenue de l'Impératrice.
 CARLET, 49, rue de Paradis-Poissonnière.
 CARON, au laboratoire du Comité de l'artillerie, place St-Thomas-d'Aquin.
 CAVENTOU (Eugène), trésorier de la Société, souscripteur perpétuel, 58 *bis*, rue Sainte-Anne.
 CHAMPION, 7, rue de Turin.
 CHARPENTIER, 15, rue de Larochefoucauld.
 CHEVALET, 282, rue Saint-Jacques.
 CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy.
 CLERMONT (de), 14, rue de l'Université.
 CLOEZ, vice-président de la Société, souscripteur perpétuel, 7, rue St-Victor.
 CORNU, 43, boulevard Saint-Michel.
 DAVANNE, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.
 DEBRAY, président annuel de la Société, 44, rue l'Ouest.
 DECAUX, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.
 DEHÉRAIN, vice-secrétaire de la Société, 21, rue de Berlin.
 DELVAUX, 26, rue Royer-Collard.
 DEMONCHY, 51, boulevard Saint-Michel.
 DEPOUILLY (Paul), 15, rue Levert, à Belleville.
 DEPOUILLY (Ernest), 15, rue Levert, à Belleville.
 DEPOUILLY (Charles), 64, rue du Faubourg-Poissonnière.
 DESCAMPS, 11, chaussée du Maine.
 DEVILLE (Henri Sainte-Claire) [de l'Institut], membre du conseil de la Société, 47, rue de Madame.

- MM. DEVISME (Paul), 22, rue du Bouloi.
DOLFUSS (Auguste), souscripteur perpétuel, 35, rue de Fleurus.
DORVAULT, 7, rue de Jouy.
DUMAS (J.-B.) [de l'Institut], président d'honneur de la Société, souscripteur perpétuel, 69, rue Saint-Dominique-Saint-Germain.
DUMATS, 27, rue Lepic, à Montmartre.
DUNOD, 49, quai des Grands-Augustins.
DURIEZ (Léon), 52, boulevard Saint-Germain.
FELTZ, chemin des Meuniers, 2, Bercy.
FERNET, 93, rue des Feuillantines.
FLEURIEUX (de), 1, boulevard des Sablons, à Neuilly (Seine).
FONTAINE, 2, place Sorbonne.
FORDOS, hôpital de la Charité, rue Jacob.
FRÉMY [de l'Institut], 33, rue Cuvier.
FRIEDEL (Ch.), membre du conseil de la Société, à l'École impér. des mines.
GAL, 5, place de la Sorbonne.
GAUTIER, 79, boulevard Saint-Michel.
GIRARD (Aimé), membre du conseil de la Société, à l'École polytechnique.
GIRARD (Charles), 66, rue des Écoles.
GODIN-DUCHAPT, 96, faubourg Saint-Martin.
GRANDEAU (Louis), 29, rue Sainte-Placide.
GRANGER, 38, rue d'Ulm.
GRIGNON, pharmacien, avenue de Neuilly, 158 (Seine).
GRIMAUD, 48, rue Monsieur-le-Prince.
GUICHARD, 20, rue Cujas.
GUILLAUMET, avenue du Château, à Puteaux (Seine).
GUYERDET, 49, rue Sainte-Placide.
HAAGEN, 17, rue Soufflot.
HARDY, 61, rue des Saints-Pères.
HAUTEFEUILLE, 8, rue Neuve-Sainte-Catherine.
HULOT, à l'hôtel des Monnaies.
JOURDIN, 96, rue de la Mare, à Ménilmontant.
JUNGFLEISCH, 27, rue du faubourg Saint-Antoine.
KOHL, 222, quai de Jemmapes.
KRAFT, 65, rue d'Hauteville.
LACALLE, 24, rue de Rivoli.
LACOTE, 34, boulevard du Prince-Eugène.
LAGET, hôpital des Cliniques de la Faculté de médecine.
LAMY, 77, boulevard Saint-Michel.
LAROCHÉ, 29, rue Miroménil.
LAUTH, membre du conseil de la Société, 31, rue de Fleurus.
LAVEINE, 29, rue de l'Université.
LE BLANC (Félix), secrétaire de la Société, 9, rue de la Vieille-Estrapade.
LEFORT, 87, rue Neuve-des-Petits-Champs.

- MM. LELONG**, 9, rue de Nancy, à la Villette.
- LEMOINE**, 19, rue des Mathurins-Saint-Jacques.
- LHOTE**, 51, rue de Dunkerque.
- LOUGUININE**, 3, rue de Fleurus.
- LUYNES** (Victor de), vice-secrétaire de la Société, 73, rue de Vaugirard.
- MARGUERITTE**, membre du conseil de la Société, souscripteur perpétue
1, rue de Boulogne.
- MARTIN** (Émile), 25, rue du Marché, à Grenelle.
- MASSIGNON**, 93, rue Saint-Honoré.
- MAUMENÉ**, 18, avenue de Breteuil.
- MIGNOT-MAHON** (Dr), 2, rue des Vosges.
- MONIER**, à la Raffinerie de sucre, 71, boulevard de la Gare.
- MONTREUIL**, 9, rue Bonnet, à Clichy.
- NAQUET** (Alfred), 42, rue du Montparnasse.
- OPPENHEIM**, 11, rue de Seine.
- ORFILA** (Louis), 2, rue Casimir-Delavigne.
- PAPILLON**, 4, place de l'Odéon.
- PASTEUR** [de l'Institut], vice-président de la Société, à l'École normale su
périeure, 45, rue d'Ulm.
- PELIGOT** (Eugène) [de l'Institut], membre du conseil de la Société, hôte
des Monnaies.
- PELOUZE** (Eugène), 17, rue de l'Université.
- PERRAULT**, 41, rue de Lafayette.
- PERSONNE**, à l'hôpital de la Pitié.
- PFAUNDLER**, à la Manufacture impériale de Sèvres.
- PLESSY** (Mathieu), 84, boulevard Saint-Germain.
- POINSOT**, 45, rue d'Hauteville.
- REGNAULD** (Jules), à la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle.
- RICHE** (Alfred), hôtel des Monnaies.
- RIGOUT**, à l'École des Mines.
- ROHART**, 72, rue Saint-Louis, Batignolles.
- ROMMIER** (Alph.), 61, rue des Saints-Pères.
- RONNA**, place Vendôme, au Crédit mobilier.
- ROUSSEAU** (Émile), 66, rue des Écoles.
- ROUSSILLE**, souscripteur perpétuel, 62 *bis*, rue d'Enfer.
- ROUSSIN** (Z.), 5, avenue de Villars.
- RUYSSEN**, 44, rue Sablot, à Levallois (Seine).
- SALET** (Georges), souscripteur perpétuel, 14, avenue Raphaël, à Passy.
- SALLERON**, 24, rue Pavée, au Marais.
- SALVETAT**, à la Manufacture impériale de porcelaines de Sèvres.
- SCHLOESING**, à la Manufacture impériale des tabacs.
- SCHÜTZENBERGER**, membre du conseil de la Société, 76, rue N.-D.-des-Champs.
- SICARD**, 47, à la Pharmacie centrale, quai de la Tournelle.
- SICHEL** (Edmond), 105, boulevard Sébastopol.

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

v

- MM.** TERREIL, membre du conseil de la Société, 11, rue Royer-Collard.
THENARD (baron Paul) (de l'Institut), membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 6, place Saint-Sulpice.
THIERCELIN (Dr), membre du conseil de la Société, 8, rue Vavin.
THOYOT, 21, rue d'Amsterdam.
TISSANDIER, 46, rue de Larochefoucauld.
TROOST, vice-président de la Société, 16, rue Saint-Florentin.
VÉE, 42, rue du Faubourg-Saint-Denis.
VIGIER, 60, rue du Bac.
VOET, 14, rue de Rivoli.
WILLM (Edmond), archiviste de la Société, 94, rue de l'Ouest.
WINTREBER, 11, rue Férou.
WISLIN, 23, rue Cassette.
WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.
WURTZ (Ad.), vice-président de la Société, souscripteur perpétuel, 27, rue Saint-Guillaume.
-

MEMBRES NON RÉSIDANTS

- MM.** ABD-EL-AZIZ, pharmacien, au Caire (Égypte).
ALEXANDRE, pharmacien à Bordeaux.
ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
ALVARO REYNOSO, professeur à la Havane (île de Cuba).
ANDOUARD, pharmacien à Nantes.
ARMAND, souscripteur perpétuel, à Saint-Petersbourg.
BARDY, à Zurich (Suisse).
BARTHÉLEMY, à Bruxelles.
BAUBIGNY, à Vomimbert (Loiret).
BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.
BECKERS, à Toulazin (Russie).
BEILSTEIN, professeur à l'Institut technologique, à Saint-Petersbourg (Russie).
BELHOMMET, à Landernau (Finistère).
BIDARD, à Rouen.
BINNING, à Glasgow (Écosse).
BONKOWSKI, pharmacien à Constantinople.
BOUTLEROW, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
BRÜCHNER, à Thann.
BRÜSTLEIN, à l'École professionnelle de Castres (Tarn).
CAMPANI, professeur à Sienne (Italie).
CANNIZZARO, professeur à l'Université de Palerme (Italie).
CARRINGTON-BOLTON, à New-York.
CHANDELON, professeur à l'Université de Liège (Belgique).
CHYDÉNIUS, à Helsingfors (Finlande).
CLARCK, à Glasgow.

MM. CLÈVE, à Stockholm (Suède).

COMMAILLE, pharmacien, aide-major à l'hôpital militaire, à Marseille.

CORENWINDER, à Haubourdin (Nord).

CRACE-CALVERT, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).

CRAFTS, à Boston (États-Unis).

DELCOMINET, pharmacien à Nancy (Meurthe).

DESSAIGNES, membre du conseil de la Société, à Vendôme (Loir-et-Cher).

DEWALQUE, professeur à l'Université de Liège (Belgique).

DONNY, ingénieur civil à Aix (Bouches-du-Rhône).

DUCLAUX, professeur suppléant à la Faculté des sciences de Clermont (Puy-de-Dôme).

DUMAS (Ernest), directeur de la Monnaie, à Bordeaux.

DUPUY, à Bruxelles.

FAGET, à Saint-Josse-ten-Noode, près Bruxelles.

FAYRE (P.-A.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille, membre du conseil de la Société.

FEREIRA (Antoine), à Rio de Janeiro (Brésil).

FILHOL, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

FILIPPUZZI, professeur à Padoue (Italie).

FISCHER, à Luxembourg.

GENIN, à Petit-Mont, par Bourgoin (Isère).

GENSOUL, ingénieur civil, à Lyon.

GOSSIN, professeur au Prytanée, à la Flèche (Sarthe).

GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.

GUIGNET, souscripteur perpétuel, à Giey (Haute-Marne).

GUNDELACH, souscripteur perpétuel, à Mannheim (grand-duché de Bade).

HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

HOFFACKER, à Stuttgart (Würtemberg).

HOUSSEAU, professeur à l'École des sciences à Rouen.

JANSSEN, pharmacien à Tongres (Belgique).

JODIN, à Stenay (Meuse).

JOULIN, ingénieur à la poudrerie impériale Toulouse.

JOUVIN, professeur à l'École navale à Rochefort.

KEKULÉ (A.), professeur à l'Université de Gand (Belgique).

KOECHLIN (Camille), à Mülhouse.

KOECHLIN (Horace), à Niedermorschwiller (Haut-Rhin).

KOLB, ingénieur civil à Amiens (Somme).

KOPP (Émile), à Saverne (Bas-Rhin).

KOSMANN, agrégé à l'École de pharmacie de Strasbourg.

KUHLMANN (Frédéric), membre du conseil de la Société, à Lille (Nord).

LADENBURG, à Mannheim (grand-duché de Bade).

LADREY, professeur à la Faculté des sciences à Dijon.

LALANDE (de), à Okna (Moldavie).

LATOUR, pharmacien en chef à l'hôpital militaire à Lyon.

MM. LAURENT, à Marseille.

LAY, à Thann (Haut-Rhin).

LECOCQ DE BOISBAUDRAN, à Cognac (Charente).

LELOUP, à Arras (Pas-de-Calais).

LEMAIRE, 1, rue Morand, à Arpajon (Seine-et-Oise).

LENGELLÉ, à Tarbes.

LEROY (Hedri), au Havre.

LÉVY, à Zante (Grèce).

LIEBEN, professeur à l'Université de Palerme (Italie).

LIES-BODARD, professeur à la Faculté des sciences à Strasbourg.

LIPPMANN, à Vienne (Autriche).

LOIR, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon.

LUQUET, à Nangis (Seine-et-Marne).

MALAGUTI, membre du conseil de la Société, recteur de l'Acad. à Rennes.

MANIER, à la cristallerie de Baccarat (Meurthe).

MARTIN (Louis de), à Montpellier.

MAXWELL-LYTE, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).

MEDINA, à l'Observatoire de San-Fernando, près Cadix (Espagne).

MELSENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.

MOIROUX, à Porquerolles (Var).

MOITTESSIER, agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier.

MONNIER, pharmacien à Nyon (Suisse).

MONNOT, à Saint-Épin par Mony (Oise).

MONOYER (Ferdinand), à Strasbourg.

MORLAND (John), à Londres.

MURRAY, pharmacien à Buénos-Ayres.

OBERLIN, professeur à l'École de pharmacie, à Strasbourg.

PAGNOUL, professeur au lycée, à Arras.

PARAF-JAVAL (Mathias), fabricant à Thann (Haut-Rhin).

PERRET, pharmacien à Moret (Seine-et-Marne).

PERROT (Ad.), à Genève (Suisse).

PESIER, à Valenciennes (Nord).

PETRAL, pharmacien à Marseille.

PHIPSON, à Londres.

PIERRE (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.

PIERREHUGUES, à Toulon.

POUMARÈDE, à Caussade (Tarn-et-Garonne).

PRAT, pharmacien à Bordeaux.

RACK (Albert), à Mulhouse (Haut-Rhin).

REALE, à la pharmacie des Incurables à Naples.

REYNOSO (*voir* ALVARO REYNOSO).

RIBAN, professeur à l'École normale spéciale, à Cluny (Saône-et-Loire).

RISSLER (Eugène), à Nyon (Suisse).

RITTER, à la Faculté de médecine de Strasbourg.

VIII TABLE ALPHABÉTIQUE DES MEMBRES.

MM. ROCHE, pharmacien à Rochefort.

ROSENSTIEHL, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).

ROUQUÈS, 15, rue du Réservoir, à Clichy.

SAINTPIÉRRE, à Montpellier (Hérault).

SCHIEBLER, à Stetten (Haut-Rhin).

SCHEURER-KESTNER, souscripteur perpétuel, à Thann (Haut-Rhin).

SCHEURER (Oscar), à Thann (Haut-Rhin).

SCHLAGDENHAUFEN, à l'École de pharmacie de Strasbourg.

SCHLUMBERGER (Alb.-Édouard), à Mulhouse (Haut-Rhin).

SCHNEIDER, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).

SCHONBROODT, professeur à l'École industrielle de Liège (Belgique).

SIMPSON (Maxwell), à Dublin (Irlande).

SIRAND, pharmacien à Grenoble.

STAS (J.), de l'Académie royale de Belgique à Bruxelles.

TESSIE DU MOTAY, chimiste et fabricant, à Metz (Moselle).

THIERRY-MIEG, à Mulhouse (Haut-Rhin).

TRANNIN, à Arras.

TREGOUET, à Séran, près Malestrat (Morbihan).

TUTSCHEF, souscripteur perpétuel, professeur à l'Université de Kiew (Russie).

UBALDINI, à l'Université de Naples (Italie).

USIGLIO, directeur de l'usine de produits chimiques à Chauny (Aisne).

UZIELLI, à Livourne (Italie).

VAILLANT, à Ancy-le-Franc (Yonne).

VELTEN, à Marseille.

VELTER, ingénieur civil, à l'École impériale d'Agriculture de Grignon (Seine-et-Oise).

VINCENT, à Bleneau (Yonne).

VIOLETTE, professeur à la Faculté des sciences à Lille.

WELTZLEN, professeur à l'École polytechnique à Carlsruhe (grand-duché de Bade).

WYROUBOFF, à Moscou (Russie).

ZAVIZIANOS, pharmacien à Corfou (Grèce).

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 DÉCEMBRE 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. MARCOU, 44, rue Madame, adresse une lettre concernant la construction d'un hôtel des Sociétés savantes. (Renvoi au Conseil).

M. GRIMAUZ, en son nom et en celui de M. LAUTH, expose les recherches entreprises sur le chlorure de benzyle.

Les mêmes auteurs annoncent que le toluène bromé obtenu par l'action du brome sur les vapeurs de toluène est identique avec le bromure de benzyle.

M. TERREIL a étudié l'action des corps réducteurs sur l'acide azotique et les azotates. En présence de l'hydrogène naissant, il se fait d'abord de l'acide azoteux ou des azotites avant qu'il y ait formation d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux. On peut déceler ces phénomènes de réduction par l'emploi du permanganate de potasse, qui est décoloré : c'est une circonstance dont il faut tenir compte pour le dosage du fer dans ses minerais, lorsqu'on n'attaque pas par l'acide chlorhydrique seul.

MM. BERTHELOT, DEBRAY et BOUIS, présentent quelques observations à ce sujet.

M. WILLM présente, au nom de M. CLEVE (d'Upsal), un mémoire sur les combinaisons ammoniacales du platine.

M. LIPPMANN entretient la Société des combinaisons que l'acide hypoïodeux peut former avec les hydrocarbures et indique l'existence d'une combinaison de l'acide hypoïodeux avec l'amylène.

M. CORNU décrit un nouvel instrument de M. JELETT, pour la mesure des pouvoirs rotatoires.

SÉANCE DU 21 DÉCEMBRE 1866.

Présidence de M. Berthelot.

Sont nommés membres non résidants :

MM. HORACE KOECHLIN, à Niedermorschwiller (Haut-Rhin);

CAMILLE KOECHLIN, à Mulhouse;

BRUCKNER, à Thann;

LAY, à Thann;

GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen;

CARINGTON BOLTON, à New-York;

CLARK, à Glasgow.

Est nommé membre résidant :

M. B. V. DUPUY, à Bruxelles.

M. WILLM présente, au nom de M. PELLET, une note relative à la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur.

L'auteur conteste l'opinion émise par M. PERSONNE et expose ses propres vues relatives à l'explication du phénomène.

M. BERTHELOT expose ses recherches sur les combinaisons de quelques carbures avec l'acide picrique, notamment de la naphthaline, du rétène, de l'anthracène, du phényle et du chrysène.

M. le docteur THIERCELIN expose quelques faits relatifs à l'intoxication par la strychnine et aux applications de ce poison pour tuer les baleines lors du harponnage.

M. MAUMENÉ expose une nomenclature systématique des carbures d'hydrogène.

MM. BERTHELOT, NAQUET et WILLM présentent quelques observations à ce sujet.

M. MAUMENÉ entretient ensuite la Société des premiers résultats qu'il

a obtenus en traitant la naphthaline par l'oxyde d'argent; il a obtenu ainsi le chrysène et le dracène, etc., en beaux cristaux. Ces réactions et les conditions dans lesquelles elles s'opèrent, sont, suivant l'auteur, une confirmation de ses vues sur l'action chimique.

M. LEMOINE présente quelques considérations relatives à la composition de l'eau de Seine, d'après les essais hydrotimétriques, aux diverses époques d'une même crue.

SÉANCE DU 4 JANVIER 1867.

Présidence de M. Cloëz.

M. ALBERT HAAGEN est nommé membre résident.

M. FRIEDEL rend compte, au nom de M. LOUIS HENRY, d'une note sur les *nitriles monoatomiques* et offre à la Société, de la part du même auteur, une brochure intitulée : *Faits pour servir à l'histoire du chrome*.

MM. FRIEDEL et LADENBURG annoncent qu'ils ont obtenu par l'action du chlorure de silicium sur l'acide acétique un *anhydride mixte silico-acétique* cristallisable.

M. CORNU expose ses recherches sur la contraction des mélanges et signale en particulier les mélanges d'eau et d'acide sulfurique comme offrant dans la courbe qui représente les contractions un point anguleux correspondant à un mélange déterminé en proportions équivalentes.

M. LOUGUININE indique le moyen d'obtenir le cymène pur par l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre.

M. WURTZ expose ses recherches sur l'alcool *isoamylique*, isomère de l'alcool amylique.

A l'occasion de cette communication M. FRIEDEL rappelle qu'il a déjà fait connaître un autre isomère de l'alcool amylique dérivé du méthyle-butyle par hydrogénation.

L'ordre du jour appelle la nomination du président annuel et le renouvellement partiel du Bureau et du Conseil par l'élection. M. le président fait connaître les noms des membres proposés par le Conseil pour remplir les places devenues vacantes aux termes du règlement.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

M. DEBRAY est élu *président* annuel, MM. PASTEUR et WURTZ sont nommés *vice-présidents* pour deux ans.

MM. HENRI DEVILLE, BERTHELOT, BALARD, THÉNARD, TERREIL et THIER-

4

CELIN sont nommés *membres du Conseil* en remplacement de MM. GRANDAU, PERSONNE, RICHE et CARLET, dont les fonctions sont expirées, et de MM. WURTZ et PASTEUR, nommés *vice-présidents*.

En conséquence le Bureau et le Conseil sont composés pour l'année 1867 ainsi qu'il suit :

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président pour 1867 : M. DEBRAY.

Vice-Présidents : MM. CLOEZ, TROOST, PASTEUR, WURTZ.

Secrétaires : MM. J. BOUIS, FÉLIX LE BLANC.

Vice-Secrétaires : MM. DEHÉRAIN, DE LUYNES.

Trésorier : M. E. CAVENTOU.

Archiviste : M. E. WILLM.

Membres du Conseil résidents : MM. BALARD, BERTHELOT, H. DEVILLE, CH. FRIEDEL, AIMÉ GIRARD, CH. LAUTH, MARGUERITTE, PÉLIGOT, SCHÜTZENBERGER, TERREIL, baron THÉNARD, THIERCKLIN.

Membres du Conseil non résidants : MM. DESSAIGNES, à Vendôme, P. A. FAYRE, à Marseille, F. KUHLMANN, à Lille, MALAGUTI, à Rennes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouvel Instrument pour la mesure des pouvoirs rotatoires
de M. JELETT [Extrait par M. CORNU] (1).

Deux modifications importantes ont été apportées par M. Jelett à l'appareil de Biot.

1° On mesure l'angle de déviation du plan de polarisation à l'aide d'un double spath formé d'un rhomboëdre coupé dans le plan du rayon visuel; avant de recoller les deux faces, on les use inégalement, de manière que les sections principales des deux fragments ne soient plus exactement parallèles.

De là deux images d'intensité inégale qui fixent avec une grande exactitude la direction du plan de polarisation quand une rotation convenable ramène l'égalité d'intensité; on sait qu'avec les appareils ordinaires il faut saisir un minimum d'intensité, ce qui exige une lumière très-vive, tout en laissant une grande incertitude.

(1) *Royal Irish-Academie*, 26 janvier 1863.

2° Le compensateur de quartz de Soleil est remplacé par un compensateur à liquides très-ingénieux et très-simple qui permet de faire des comparaisons directes.

De plus, comme la lumière incidente n'a pas besoin d'être très-intense, on peut employer des verres colorés et étudier ainsi la dispersion des substances; on sait que le jeu des dispersions d'un saccharimètre de Soleil peut conduire à des erreurs graves dans les déterminations des pouvoirs rotatoires.

Essais hydrotimétriques des eaux de la Seine aux différentes périodes de la crue du 29 septembre 1866,

par **MM. BELGRAND** et **LEMOINE**, ingénieurs des ponts et chaussées (1).

On sait que les eaux, issues des terrains imperméables, s'écoulent toujours avant celles des terrains perméables. Dans le bassin de la Seine, par exemple, les eaux du Morvan, mélangées à celles des autres terrains imperméables, arrivent à Paris au minimum 36 heures et ordinairement 4 jours avant la crue des sources.

Les eaux qui ont coulé à la surface de sols imperméables ont pu, dans leur course rapide, entraîner beaucoup de matières en suspension, mais il leur a été difficile de dissoudre beaucoup de sels, surtout dans les contrées granitiques. Au contraire, les eaux des terrains perméables ont pénétré dans le sol: elles ont eu le temps de laver les formations calcaires dans une grande épaisseur avant de reparaitre sous forme de sources. C'est ainsi que les sources des terrains oolithiques marneux marquent à l'hydrotimètre de 24°,5 à 34°. Les eaux de l'Yonne et de la Cure conservent donc une pureté relative considérable puisqu'elles ne marquent que 1° ou 2° à leur sortie du Morvan, et qu'en traversant les terrains jurassiques et crétacés, elles n'atteignent que 15° ou 16°.

On comprend dès lors comment le degré hydrotimétrique des eaux de la Seine doit diminuer dans la première période d'une crue par suite de l'arrivée des eaux des terrains imperméables: elle augmente ensuite par l'effet des eaux des terrains perméables, débitées par les sources. Ces variations accusent de la manière la plus frappante la diversité d'origine des eaux de la Seine: elles sont indiquées dans le tableau suivant:

(1) Les renseignements suivants sont extraits d'un mémoire présenté à la Société de météorologie par M. E. Belgrand et M. G. Lemoine (membre de la Société chimique) sur les crues du mois de septembre dernier dans le bassin de la Seine.

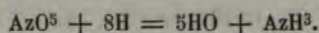
DATES.	Hauteurs de la Seine à Paris à l'échelle du Pont-Royal — Observations faites à 8 heures du matin.	Degré hydro- timétrique de l'eau de la Seine prise à Port-à-l'Anglais un peu en amont du confluent de la Marne.	OBSERVATIONS.
Jours.	Mètres.	Degrés.	
"	"	19.25	Moyenne des degrés hydrotimétriques observés jour par jour du 1 ^{er} au 15 septembre.
15 sept.	1.45	19.50	
16 —	1.52	19.50	
17 —	1.50	19.50	
18 —	1.57	19.50	
19 —	1.50	19.50	La Seine commence à monter entre le 23 et le 24 septembre.
20 —	1.52	18.80	
21 —	1.58	18.80	
22 —	1.50	18.80	
23 —	1.49	18.80	
24 —	2.19	16.73	La hauteur de la Seine éprouve un premier maximum le 26 septembre par l'effet des eaux des terrains imperméables les plus rapprochés de Paris (terrains de la Brie et bassin du Loing).
25 —	3.75	15.98	
26 —	5.02	15.98	
27 —	4.80	15.98	
28 —	5.65	15.98	
29 —	6.20	16.21	Le 29 septembre au matin a lieu le maximum définitif de la crue.
30 —	5.89	16.21	
1 ^{er} oct.	5.20	18.56	
2 —	4.73	19.03	
3 —	4.82	19.55	
4 —	4.70	18.09	
5 —	4.32	18.33	
6 —	3.95	18.33	
7 —	3.59	20.21	
8 —	3.33	19.74	
9 —	3.11	19.74	
10 —	2.88	19.74	
11 —	2.68	19.97	
12 —	2.56	20.21	
13 —	2.36	"	
14 —	2.16	20.30	

Le caractère si brusque et si intense des grandes crues du mois de septembre dernier donne à ces variations une netteté qu'on chercherait vainement dans beaucoup de crues produites souvent à Paris, en hiver surtout, par une succession de phénomènes météorologiques différents.

Ces observations montrent bien qu'il n'y a pas lieu de s'étonner des différences que l'on peut remarquer entre les analyses faites à différentes époques pour un même cours d'eau.

**De l'action des corps réducteurs sur l'acide azotique
et sur les azotates, par M. A. TERREIL.**

On sait depuis longtemps qu'en faisant réagir, à l'aide de la chaleur, certains métaux sur les azotates, on réduit ces sels en azotites, et dans ces derniers temps, M. Schœnbein a démontré que cette réduction se fait également sur les azotates en dissolution et à la température ordinaire. D'autre part, on admet que quelques corps réducteurs transforment les azotates et l'acide azotique en ammoniaque et en sels ammoniacaux; et comme exemple à l'appui de cette transformation, on cite la réaction de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique, comme l'explique l'équation suivante :



Cette réaction est exacte quant au résultat final de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique, mais elle n'est pas aussi simple qu'elle paraît au premier abord.

Je me suis assuré, en effet, que les corps réducteurs comme l'hydrogène naissant, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux ou les sulfités, commencent par transformer l'acide azotique ou les azotates en acide azoteux ou en azotites; la transformation à l'état d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux ne se fait qu'ensuite avec une extrême lenteur, ce qui rend cette dernière réaction difficile à réaliser d'une manière complète: j'ai constaté, par exemple, qu'un centigramme d'azotate de potasse ajouté dans de l'eau acidulée, réagissant sur du zinc, n'est pas encore complètement transformé en sel ammoniacal après 12 heures d'action; alors le liquide décolore encore quelques gouttes d'une dissolution étendue de permanganate de potasse.

Cette réaction m'a permis de faire les applications suivantes à l'analyse :

Lorsqu'on ajoute à de l'eau acidulée réagissant sur du zinc une trace d'un azotate, ou une goutte d'acide azotique, et qu'après quelques minutes d'action on décante le liquide, on reconnaît que celui-ci possède la propriété de décolorer une grande quantité d'une dissolution de permanganate de potasse, quelle que soit sa réaction au papier de tournesol. Si l'on opère sur des quantités suffisantes de matière, on retrouve par l'analyse dans le liquide décanté de l'acide azoteux libre ou combiné. Ce phénomène ne se produit pas lorsqu'on n'ajoute ni acide azotique, ni azotate et que l'on opère sur des corps purs.

Ces faits démontrent que l'on pourrait commettre les erreurs les

plus graves dans le dosage du fer par la méthode du permanganate de potasse, si l'on ne détruisait pas toute trace d'acide azotique avant de réduire le sel de peroxyde de fer au minimum d'oxydation, par le zinc ou par un sulfite. Je me suis assuré que de très-petites quantités d'acide azotique suffisent pour causer des erreurs très-grandes dans ce dosage. J'ai reconnu également, en ce qui concerne ce dosage du fer, que les chlorates ou l'acide chlorique, employés dans les mêmes circonstances que les azotates ou l'acide azotique, ne produisent point le phénomène de la décoloration du permanganate; l'emploi de ces derniers composés oxydants doit donc être préféré dans le dosage du fer par la méthode de M. Margueritte.

Je propose la réaction que je viens de signaler en raison de sa sensibilité, pour reconnaître la présence des azotates dans toutes espèces de liquides. J'ai vérifié, en effet, que des eaux contenant des traces d'azotates, décolorent le permanganate de potasse en dissolution étendue, lorsqu'après les avoir acidifiées par l'acide sulfurique pur, on les laisse en contact avec du zinc : dans les mêmes circonstances, l'eau distillée pure ne produit point le phénomène de décoloration.

Les études précédentes m'ont conduit à examiner l'action du permanganate de potasse sur les composés oxygénés de l'azote, et j'ai reconnu que ce réactif absorbe complètement le bioxyde d'azote, il se transforme en azotate de potasse, et en bioxyde de manganèse.

Sous l'influence du permanganate de potasse, l'acide azoteux et l'acide hypoazotique se changent également en acide azotique, le protoxyde d'azote seul résiste à son action oxydante.

Les observations qui précèdent me conduisent donc aux conclusions suivantes : 1° en présence de l'hydrogène naissant et des autres corps réducteurs, les azotates et l'acide azotique se transforment d'abord en azotites ou en acide azoteux, avant de passer à l'état d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux; 2° les liqueurs qui résultent de cette réduction décolorent le permanganate de potasse, en raison de l'acide azoteux libre ou combiné qui a pris naissance; 3° dans le dosage du fer par la méthode du permanganate de potasse, la présence de l'acide azotique ou des azotates devient une cause d'erreur très-grande. Il n'en n'est point de même pour la présence des chlorates; 4° la réaction précédente constitue une méthode très-sensible pour reconnaître l'acide azotique ou les azotates; 5° le permanganate de potasse absorbe complètement le bioxyde d'azote en le transformant en acide azotique; il suroxyde également les acides azoteux et hypoazotique, mais il est sans action sur le protoxyde d'azote.

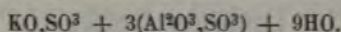
Sur quelques sulfates basiques d'alumine, par M. H. DERRAY.

On sait que le zinc et le carbonate de chaux déterminent dans les dissolutions d'alun ou de sulfate d'alumine la production de sous-sels insolubles. J'ai même indiqué autrefois cette action du zinc sur le sulfate d'alumine pour séparer l'alumine de la glocine, qui donne dans ces conditions un sous-sulfate très-soluble.

Ces sous-sulfates ont été peu étudiés jusqu'ici, il ne sera donc peut-être pas inutile d'indiquer la nature de quelques-uns des corps qui se produisent dans les circonstances les plus fréquentes.

Action du zinc sur la dissolution d'alun de potasse. — Le zinc est attaqué par la dissolution d'alun avec dégagement d'hydrogène, mais cette action est très-lente même à chaud, on sait que pour activer l'action il faut mettre le zinc en communication avec un métal tel que le plomb ou le platine qui forme avec ce métal un élément voltaïque. Aussi ai-je opéré l'attaque du zinc par la dissolution d'alun dans une capsule de platine à une température voisine de 100°; l'alun était en grand excès.

On obtient dans ce cas un précipité cristallin facile à laver, qui n'est autre chose que la lœvigite, ou alun basique à 9 équivalents d'eau :



L'alunite ne diffère de ce composé que par la proportion d'eau; elle contient seulement 6 équivalents d'eau.

Ce sous-sel est à peu près insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés; on ne peut l'attaquer que par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. L'alunite et la lœvigite présentent précisément ce caractère. Il est d'ailleurs facile de déterminer sa composition. Une température voisine du rouge sombre en élimine à peu près toute l'eau; le résidu chauffé au rouge vif se décompose en alumine et sulfate de potasse faciles à séparer. On obtient ainsi les nombres que je rapproche de ceux qu'indique la théorie (1) :

	Trouvé.	Calculé.
HO	17,5	18,2
SO ³	29,0	27,3
Al ² O ³	33,9	34,9
KO,SO ³	19,6	19,6
	100,0	100,0

(1) S = 16; O = 8; Al = 13,75; K = 39.

La petite différence existant entre l'eau trouvée et calculée, s'explique tout naturellement par cette circonstance déjà signalée par M. A. Mitscherlich dans son travail sur l'alunite (1), savoir : que les dernières traces d'eau sont retenues jusque vers le rouge dans ces composés.

On devait donc trouver un peu moins d'eau et partant un peu plus d'acide que ne l'indique la formule. Mais telle qu'elle est, cette analyse ne laisse aucun doute sur la composition de cette substance.

Action du carbonate de chaux sur l'alun ordinaire. — On sait que l'alun que l'on fait dissoudre dans l'eau contenant du carbonate de chaux est partiellement décomposé; il se forme un sous-sel insoluble à la précipitation duquel on attribue la clarification des eaux troubles par l'addition d'une minime quantité d'alun.

On obtient la même réaction en faisant digérer à froid pendant plusieurs jours du carbonate de chaux en poudre fine avec une dissolution d'alun en excès.

Le sous-sel ainsi obtenu, desséché à l'air, est sensiblement cristallin; il est très-soluble dans les acides étendus et même dans l'acide acétique chaud, ce qui le distingue nettement du sel précédent. Sa composition lui fait assigner la formule :



	Trouvé.		Calculé.
Al^2O^3	31,4	30,4	31,8
SO^3	17,8	18,2	18,3
HO	50,8	51,4	49,9
	100,0	100,0	100,0

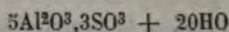
Comme on n'a pris aucune précaution particulière pour dessécher le sel, le petit excès d'eau n'a rien qui doive surprendre. En tous cas, il ne peut s'élever aucun doute sur les rapports de l'acide et de la base.

Il est probable que le sulfate d'alumine donnerait avec le carbonate de chaux le même produit.

Action du zinc sur le sulfate d'alumine à chaud. — On a fait bouillir doucement une dissolution de sulfate d'alumine en excès avec du zinc, dans une capsule de platine, il s'est produit peu à peu un précipité grenu, facile à laver, qui est soluble dans les acides étendus. Desséché

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 261 (1862).

vers 100°, ce sel a donné à l'analyse des nombres qui répondent sensiblement à la formule :

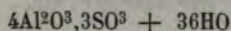


	Trouvé.		Calculé.
Al^2O^3	46,3	46,5	46,2
SO^3	20,7	21,3	21,5
HO	33,0	32,2	32,2
	100,0	100,0	99,9

Il suffirait d'admettre dans ce produit une très-petite quantité du sel suivant pour expliquer le petit excès d'acide sulfurique et le nombre un peu faible pour l'alumine.

Action du zinc à froid sur le sulfate d'alumine en dissolution.—L'action a été très-lente même dans la capsule de platine; l'ayant abandonnée à elle-même, j'ai trouvé, après une huitaine de jours, la masse prise en une gelée transparente. Cette gelée, bien lavée pour en séparer le zinc et le sulfate d'alumine en excès, a été séchée sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré; elle s'est prise en petites masses transparentes à cassure vitreuse, faciles à dissoudre dans les acides étendus et dans l'acide acétique chaud.

L'analyse montre que, malgré la différence d'aspect, ce sous-sel est identique avec celui qui se forme par l'action du carbonate de chaux sur l'alun ordinaire; on y trouve seulement un peu moins d'eau, probablement à cause de la dessiccation plus complète. Sa formule est donc :



	Trouvé.		Calculé.
Al^2O^3	32,0	32,6	31,8
SO^3	18,4	18,6	18,3
HO	49,6	48,8	49,9
	100,0	100,0	100,0

En résumé, j'ai obtenu trois sels différents qui sont :

1° La lœvigite $\text{KO}, \text{SO}^3 + 3(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3) + 9\text{HO}$;

2° Un sulfate quadribasique $4\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 36\text{HO}$, non signalé jusqu'ici;

3° Un sulfate quintibasique $5\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 20\text{HO}$, qui ne diffère que par la proportion d'eau d'hydratation d'un sous-sel trouvé autrefois à Halle et analysé par Marchand ($5\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 36\text{HO}$) (1).

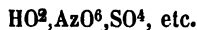
(1) Berzelius, *Traité de Chimie*, t. III, p. 448, 2^e édit. française.

Recherches sur les combinaisons ammoniacales du platine.

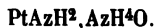
par M. P. F. CLEVE.

M. Magnus, comme on sait, a, le premier, obtenu une combinaison ammoniée de platine, en faisant agir l'ammoniaque sur le protochlorure de platine. Le produit résultant, doué de propriétés remarquables, et désigné sous le nom de *sel vert de Magnus*, a pour formule empirique $\text{PtCl}, \text{AzH}^3$. Ce sel a été le point de départ de deux séries de combinaisons renfermant des bases ammoniées que l'on a appelées *base de Gros* et *première base de Reiset*, du nom des savants qui les ont découvertes.

M. Gros, en soumettant le sel de Magnus à l'action de l'acide azotique, obtint un composé renfermant $\text{PtClO}, \text{Az}^2\text{H}^6, \text{AzO}^5$, et possédant la propriété singulière de ne pas précipiter par l'azotate d'argent quoique renfermant du chlore; c'est un sel capable d'échanger, par double décomposition, AzO^6 contre Cl, SO^4 , etc. Berzelius représentait la base de ce sel par la formule $\text{PtCl}, \text{AzH}^2, \text{AzH}^4\text{O}$, en envisageant le sel de Gros comme de l'azotate d'ammoniaque soudé intimement au chloramidure de platine. Cette manière de voir de Berzelius fut confirmée par la découverte que fit M. Reiset de bases très-rapprochées du sel de Gros. Il trouva que, par une action prolongée de l'ammoniaque sur le sel de Magnus, celui-ci fixait un équivalent d'ammoniaque et se transformait en un composé renfermant $\text{PtCl}, 2\text{AzH}^4$. Dans ses belles recherches, M. Reiset parvint à substituer au chlore dans ce composé les groupes



Berzelius envisagea ces composés comme des sels ammoniacaux copulés avec l'amidure de platine et formula en conséquence la base de ces sels



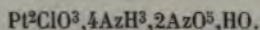
On voit que la base de Reiset ne diffère de la base de Gros que par 1 équivalent de chlore.

M. Reiset observa en outre que l'iodure de cette base peut perdre la moitié de son ammoniaque et se transformer en d'autres sels renfermant PtAzH^3, I (l'iode pouvant être remplacé par $\text{Cl}, \text{AzO}^6, \text{SO}^4$, etc.). Le chlorure a, comme on le voit, la même formule brute que le sel de Magnus, mais ses propriétés sont très-différentes. Il dérive de la base PtAzH^3, O , nommée *seconde base de Reiset*, et que M. Reiset a envisagée comme de l'oxyde d'ammonium AzH^4O , dans lequel du platine remplace de l'hydrogène. Pour Berzelius, combattant toujours

l'idée de substitution, cette base était du protoxyde de platine copulé avec de l'ammoniaque inactive.

L'opinion du chimiste suédois ne laissait entrevoir aucun lien entre les deux bases de Reiset, qui pourtant peuvent facilement être dérivées l'une de l'autre par perte ou par fixation d'une molécule d'ammoniaque. M. Peyrone, qui obtint des résultats presque identiques à ceux de M. Reiset, quoiqu'il ait pensé avoir affaire à des composés isomères, a observé que l'on obtient le sel vert de Magnus en précipitant le protochlorure de platine par la base de Reiset; d'après ce mode de formation, le sel de Magnus pourrait être regardé comme un sel double, chlorure platiné uni au chlorure de la base de Reiset, et il est facile de concevoir l'isomérisation de ce sel avec le chlorure de la seconde base de Reiset.

Le sel de Gros, qui se forme par l'action de l'acide azotique sur le sel vert de Magnus se forme surtout, comme l'a montré M. Raewsky, lorsqu'on n'emploie pas un excès d'acide; si celui-ci est concentré et en excès, on obtient deux sels, l'un peu soluble et cristallisant en prismes, l'autre se concentrant dans les eaux-mères. Le premier renferme, suivant les analyses de M. Raewsky, $\text{Pt}^2\text{ClO}^3, 4\text{AzH}^4, 2\text{AzO}^6$, mais ces analyses conduisent aussi bien à la formule



Quant au second sel obtenu par M. Raewsky, il paraît n'être autre chose que le sel de Gros à l'état impur. Telle était aussi l'opinion de Gerhardt, qui, contrôlant les travaux de Raewsky, découvrit une nouvelle série de combinaisons ammoniacales de platine, ainsi que d'autres faits d'une grande importance.

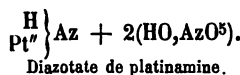
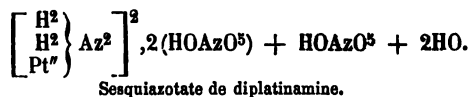
L'idée de la substitution du platine à l'hydrogène de l'ammoniaque, émise par M. Reiset, était d'un grand intérêt, elle s'appuya des recherches de Gerhardt et de la découverte si importante faite par M. Wurtz des ammoniaques composées. Ces bases qui ont avec l'ammoniaque elle-même de si grandes analogies, peuvent comme elle se combiner au protochlorure de platine, pour former ainsi des chlorures des bases platiniques renfermant des radicaux d'alcools. Comparant les bases platiniques, cuivrées, etc., aux bases alcooliques, M. Wurtz admet également que ces bases étaient de l'ammoniaque dont l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par les métaux correspondants.

Gerhardt, admettant qu'un même corps pouvait avoir plusieurs poids atomiques, admit 2 classes de bases platinées suivant que le

platine remplaçait 1 ou 2 atomes d'hydrogène; il admettait ainsi 4 bases platiniques :

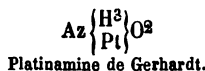
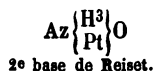


Voici quelques-unes des formules de Gerhardt :



Si je cite ces exemples, c'est pour montrer que l'opinion de Gerhardt conduit à admettre des azotates ammoniacaux acides, ce qui n'est guère admissible; en outre, cette manière de formuler ne pourrait aucunement rendre compte de la non-précipitation du chlore, contenu dans le sel de Gros, par l'azotate d'argent. Cependant on ne peut s'empêcher d'admirer la simplicité de ce système, qui a eu de si grandes conséquences. C'est Gerhardt qui fit voir le premier que le sel de Gros et celui de Raewsky renferment la même base.

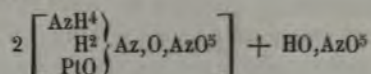
On sait que M. W. Hofmann, qui s'est occupé avec tant de succès des bases organiques, a fait voir que l'ammonium lui-même pouvait remplacer l'hydrogène dans 1 molécule ammoniacale; partant de cette théorie, M. Weltzien a formulé de la manière suivante les bases platiniques :



De leur côté, MM. Grimm et Kolbe formulent les radicaux de ces bases de la manière suivante :

Radical de la 2 ^e base de Reiset	$\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{Pt} \end{matrix} \text{Az}$		
Radical de la 1 ^{re} base de Reiset	$\begin{matrix} \text{AzH}^4 \\ \text{H}^3 \\ \text{Pt} \end{matrix} \text{Az}$		
Radicaux des sels de platinamine	$\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{PtO} \end{matrix} \text{Az}$	et	$\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{PtCl} \end{matrix} \text{Az}$
Radicaux des sels de Gros, Raewsky, Gerhardt	$\begin{matrix} \text{AzH}^4 \\ \text{H}^3 \\ \text{PtO} \end{matrix} \text{Az}$	et	$\begin{matrix} \text{AzH}^4 \\ \text{H}^3 \\ \text{PtCl} \end{matrix} \text{Az}$

Cette manière de formuler rend le mieux compte des faits actuellement connus. Quant au sesquiazotate de diplatinamine de Gerhardt, ces chimistes l'écrivent :



qui suppose encore l'existence d'azotates acides, ce qui est contre toute vraisemblance.

Enfin, je mentionnerai une dernière manière d'envisager ces combinaisons, c'est celle de M. Bædecker. Voici comment il formule les bases platiniques :

$\begin{matrix} \text{Pt}' \\ \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \text{Az} \text{Az}_2\text{O}$ 1 ^{re} base de Reiset.	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Pt}'' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \text{O}^2 \text{Az, O}$ Platinamine.
$\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{Pt} \end{matrix} \text{Az}_2\text{O}$ 2 ^e base de Reiset.	$\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{Pt}'' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \text{Az, O} \text{Az, O}$ Base de Gros.

Pour expliquer la constitution des sels de Raewsky et de quelques-uns de ceux de Gerhardt, M. Bædecker est obligé d'admettre des sels basiques de la base de Gros et, par conséquent, de l'ammonium, ce qui est invraisemblable. En outre, les formules de M. Bædecker ne rendent pas compte du rôle du chlore dans le sel de Gros.

SELS DE LA BASE DE REISET.

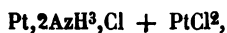
1. *Chlorure* $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2 + 2\text{aq.}$ — Ce sel, préparé comme l'indiquent M. Reiset et M. Peyrone, par l'action de l'ammoniaque sur le sel vert de Magnus ou sur le chlorure jaune de Reiset, a donné des résul-

tats analytiques d'accord avec ceux de M. Reiset. Si j'ai doublé sa formule, c'est que la base de Reiset et celle de Gros se comportent comme les oxydes d'un même radical et que la molécule de la base de Gros renferme deux équivalents de platine.

2. *Sel vert de Magnus ou combinaison double de protochlorure de platine et du chlorure précédent* $2\text{PtCl} + \text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2$. — Comme je l'ai rappelé plus haut, c'est M. Peyrone qui a, le premier, obtenu ce sel par le mélange des chlorures, et ce mode de formation permet de supposer qu'il constitue un sel double. Les réactions auxquelles il donne naissance avec l'azotate d'argent, et que je mentionne plus loin, me font penser que j'ai mis cette constitution hors de doute.

J'ai préparé le sel vert de Magnus, pour mes expériences, en précipitant par un excès d'ammoniaque une solution bouillante de protochlorure de platine, puis je l'ai purifié en le faisant bouillir d'abord avec un excès d'ammoniaque, puis avec de l'acide chlorhydrique ; lorsqu'on introduit ce sel, ainsi purifié, dans une solution d'azotate d'argent, on obtient un précipité caillebotté rouge qu'on sépare par filtration de la liqueur bouillante et qu'on lave ensuite à l'eau ; on a traité ce précipité par l'acide chlorhydrique et on a obtenu ainsi du chlorure d'argent et une solution rouge. Cette solution, traitée par le chlorure de potassium, donne le chlorure platineux double, cristallisant en prismes carrés d'un rouge grenat. La solution renfermait donc du protochlorure de platine et le précipité caillebotté rouge est un chlorure double : protochlorure de platine et chlorure d'argent. Le liquide qui fournit ce précipité étant concentré par l'évaporation dense, par le refroidissement, des aiguilles d'un azotate de la base de Reiset. Il résulte de cette expérience que le sel vert de Magnus est un sel double pouvant se décomposer en protochlorure de platine et en base de Reiset.

3. *Chloroplatinate de la base de Reiset.* — D'après M. Reiset, sa base forme deux sels doubles avec le bichlorure de platine, l'un qui est rouge-brun, renfermant



et l'autre vert,



D'après mes expériences, ni l'un, ni l'autre de ces sels ne renferme du bichlorure de platine, car celui-ci, sous l'influence réductrice de la base de Reiset, perd la moitié de son chlore pour se transformer en protochlorure.

Le sel rouge, pour lequel l'analyse m'a donné des résultats numériques d'accord avec ceux de M. Reiset, a été soumis à l'action de l'azo-

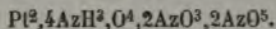
tate d'argent; dans ce cas, il se décompose en protochlorure de platine qui reste uni au chlorure d'argent formé, et en un sel peu soluble ayant la plus grande ressemblance avec le sel basique de la base de Gros, c'est-à-dire le sel de Raewsky, que je nommerai *monochlorobiazotate*. Cette réaction fait voir nettement que le sel rouge-brun est une combinaison de protochlorure de platine avec le chlorure de la base de Gros, c'est-à-dire $2\text{PtCl} + \text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^4$. Ce sel a la même composition que celle qu'exige la formule ci-dessus de Reiset.

Quant à l'autre sel double, le sel vert, il n'est autre que le sel vert de Magnus. Quand, pour sa préparation, on fait usage de solutions très-concentrées de bichlorure de platine et de chlorure de la base de Reiset, on obtient un précipité qui a la composition du sel vert indiquée par M. Reiset, mais lorsqu'on emploie des solutions étendues et bouillantes, le précipité a la composition du sel vert de Magnus; les eaux de lavage de ce précipité déposent par le refroidissement une poudre cristalline blanche, qui me paraît être le chlorure de la base de Gros.

Ces faits montrent qu'il n'existe pas de chloroplatinates de la base de Reiset.

4. *Bromure*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2 + 3 \text{ aq.}$ — Ce sel a été obtenu par la décomposition du sulfate de la base de Reiset par le bromure de baryum; il cristallise en prismes aplatis incolores. Il est très-soluble dans l'eau. Chauffé à 100° , il perd son eau avec facilité.

5. *Sulfates*. (a) *Sel neutre*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{SO}^3$. — J'ai préparé ce sel d'après la méthode indiquée par M. Peyrone, en faisant agir l'acide sulfurique sur le chlorure de Reiset. On obtient ainsi un sel acide (b), en paillettes nacrées; on dissout celles-ci dans l'eau bouillante et on ajoute un peu d'ammoniaque à la solution; après le refroidissement, le sel neutre se dépose en cristaux incolores et brillants, très-peu solubles dans l'eau froide. Ce sulfate se combine avec le brome et avec l'iode, formant ainsi des sels correspondant au sulfate de Gros. Soumis à l'action de l'acide nitreux, il se colore en bleu indigo par suite de la formation d'un sel qui a pour composition :



b) *Sel acide*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{SO}^3 + 4(\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 4\text{SO}^3, 2\text{HO}) + 8\text{aq.}$ — Cette composition a été établie par plusieurs analyses concordantes, mais je ne crois pas que cette formule soit très-exacte, la purification de ce sel étant difficile; il se décompose en se dissolvant dans l'eau, et on ne peut point le faire cristalliser de nouveau. Ce sel constitue les

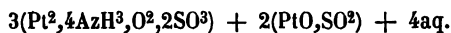
paillettes nacrées que l'on obtient en ajoutant de l'acide sulfurique à une solution de chlorure.

c) *Deuxième sel acide*, $2(\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{SO}^3) + \text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 4\text{SO}^3, 2\text{HO} + 2\text{aq}$. — Ce sel, correspondant aux sulfates acides de potassium, de sodium et d'ammonium obtenus par Mitscherlich et Rose, a été produit accidentellement en essayant de faire un sulfate double d'alumine et de la base de Reiset; il cristallise dans ce cas un sel ayant la composition indiquée par la formule ci-dessus; ce sel présente des cristaux prismatiques, incolores, très-fragiles.

6) *Azotate de la base de Reiset*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{AzO}^5$. — Ce sel a été obtenu comme l'indique M. Peyrone; lorsqu'à la solution du chlorure de Reiset, on ajoute un excès d'acide azotique, l'azotate se dépose bientôt en aiguilles incolores. Ce sel se combine directement avec le chlore, et donne ainsi l'azotate de Gros. On peut de même le combiner au brome, à l'iode. Quand on dirige un courant d'acide hypoazotique dans sa solution, il s'en dépose un corps cristallisé, bleu indigo; c'est probablement le même corps que celui qui se forme lorsque l'on traite le sulfate de la même manière. Quand on fait agir l'acide azotique sur l'azotate, il se forme, ainsi que l'a déjà fait voir Gerhardt, une combinaison trinitrique $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{AzO}^5 + \text{HO}$, qui est le sel basique de la base de Gros. Ainsi, par l'oxydation de l'azotate de la base de Reiset, on transforme ce sel en azotate de la base de Gros.

7) *Chromate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{CrO}^3$. — Ce sel se précipite en poudre d'un jaune citron presque insoluble dans l'eau, quand on mélange la solution du chlorure avec du chromate neutre de potasse.

8) *Sulfite*. — Quand on mélange des solutions concentrées de bisulfite de soude et du chlorure de Reiset, on obtient un précipité blanc formé d'aiguilles incolores; l'analyse de ce composé conduit à la formule $2(\text{PtO}, \text{SO}^2) 3\text{AzH}^3 + \text{HO}$. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et cette solution donne avec le protochlorure de platine un précipité vert. D'après cela, ce sel semble renfermer la première base de Reiset, et sa composition est peut-être représentée par la formule



9) *Phosphate*, $2(\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, \text{HOPhO}^5) + 5\text{aq}$. — Ce sel s'obtient par double décomposition, avec le chlorure de Reiset et le phosphate d'ammoniaque. Il se précipite lorsque l'on ajoute de l'alcool à la solution de ces sels. Il est assez soluble dans l'eau, d'où il cristallise en prismes aplatis, incolores.

Ce sel se combine au brome en donnant trois produits qui sont :

Le phosphate neutre monobromé, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}, \text{O}^3\text{PbO}^3 + 4\text{aq.}$

Le bromure, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^4.$

Et le phosphate acide dibromé, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2, \text{O}^3, 2\text{PbO}^5, 4\text{HO} + 4\text{aq.}$

Le phosphate de la base de Reiset paraît former des combinaisons avec le phosphate d'ammoniaque.

10) *Acétate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3 + 2\text{aq.}$ — Ce sel, obtenu par double décomposition avec l'acétate d'argent et le chlorure de Reiset, est incolore, très-soluble et cristallisable en prismes aplatis.

11) *Benzoate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3.$ — Il forme des paillettes minces incolores, que l'on obtient en mélangeant des solutions de benzoate d'ammoniaque et de chlorure de Reiset.

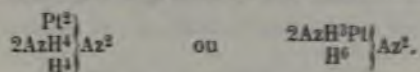
12) *Picrate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{C}^{12}\text{H}^2(\text{AzO}^4)^2\text{O}.$ Il est très-peu soluble, d'un jaune d'or, et s'obtient par addition d'acide picrique au chlorure de Reiset.

13) *Tartrate neutre*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^{10} + 2\text{aq.}$ — Sel incolore, soluble et cristallisant facilement. On l'obtient en ajoutant du tartrate d'ammoniaque au chlorure de la base de Reiset.

Tartrate acide, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{HO}, 2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^{10}.$ — S'obtient comme le précédent, en employant l'acide tartrique au lieu du tartrate d'ammoniaque; il cristallise en fines aiguilles solubles dans l'eau chaude.

14) *Oxalate neutre*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, \text{C}^4\text{O}^6.$ — Il cristallise en petites aiguilles incolores; le sel acide $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{HO}, 2\text{C}^4\text{O}^6$ forme des aiguilles incolores solubles. Ces deux sels s'obtiennent comme les tartrates.

Résumé. — Tous ces faits semblent indiquer que la base de Reiset peut donner naissance à des sels neutres et à des sels acides, mais non à des sels basiques. Les sels acides ont une constitution analogue aux sels acides d'ammoniaque. En outre, l'étude de ces sels ne permet d'envisager ces bases que comme de l'ammonium uni à un amidure de platine, $\text{Pt}^2, 2\text{AzH}^2 + 2\text{AzH}^4$, ou comme de l'ammonium dont l'hydrogène est remplacé par du platine et de l'ammonium



Je donne la préférence à la première de ces 3 formules. Si les formules typiques étaient justes, il devrait exister des bases dans lesquelles tout l'hydrogène serait remplacé soit par du platine, soit par de l'ammonium.

SELS DE LA BASE DE GBOS.

1) *Bromure*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^4.$ — Ce sel peut être obtenu en précipitant,

par le bromure d'ammonium, une solution de bibromazotate neutre de la base de Gros. Il constitue une poudre orangée très-peu soluble, formée d'aiguilles microscopiques. Quand on fait bouillir ce bromure avec une solution d'azotate d'argent, il se précipite du bromure d'argent, et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes, très-peu solubles, qui constituent probablement le monobromobiazotate basique de la base de Gros.

2) *Sel double de chlorure de la base de Gros et de protochlorure de platine.* — Ce composé peut être obtenu en traitant le bichlorazotate de la base de Gros par le sel double de protochlorure de platine et de chlorure de potassium, ou bien le chlorure de Reiset par le bichlorure de platine en excès. C'est un corps très-peu soluble dans l'eau ; j'ai déjà décrit la réaction qui a lieu entre ce corps et l'azotate d'argent.

3) *Chloroplatinate de la base de Gros*, $Pt^2, 4AzH^3, Cl^4 + 2PtCl^2$. — Ce sel se forme lorsqu'on mélange une solution de chloroplatinate de sodium avec une solution d'azotate de Gros, $(Pt^2, 4AzH^3, Cl^2O^3, 2AzO^5)$.

4) *Iodure*, $Pt^2, 4AzH^3, I^4$. — Il se précipite à l'état de poudre graphitoïde lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium à une solution d'azotate de Gros $(Pt^2, 4AzH^3, Cl^2O^3, 2AzO^5)$. Il est anhydre. Traité par un excès d'ammoniaque, il fournit une poudre cristalline jaune dont la composition s'accorde avec la formule brute

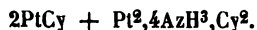


Je n'ai pas eu assez de ce produit à ma disposition pour pousser plus loin son étude, de sorte que je ne puis me prononcer sur sa constitution.

5) *Ferrocyanure.* — Quand on ajoute à une solution d'azotate de Gros du ferrocyanure de potassium en excès, on obtient un précipité violet formé de cristaux octaédriques microscopiques. Ce précipité a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

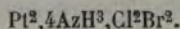


mais cette formule n'est que l'expression brute des résultats numériques obtenus. L'eau-mère de cette combinaison singulière est brune ; lorsqu'on la chauffe, elle dégage de l'ammoniaque et il s'en précipite des cristaux incolores très-peu solubles ; c'est un cyanure double de platine et du radical de la première base de Reiset ; il a pour formule

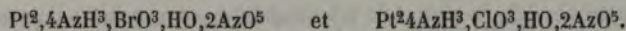


Ce sel, dont la composition est analogue à celle du sel vert de Magnus, a déjà été obtenu par MM. Reiset et Buckton.

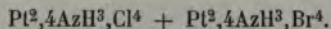
6) *Sels doubles formés par le bromure et le chlorure de la base de Gros.* — En faisant agir le brome sur le chlorure de la base de Reiset, M. Raewsky a obtenu un sel double renfermant équivalents égaux de chlore et de brome. J'ai essayé de préparer de semblables combinaisons par double décomposition, avec le chlorure d'ammonium et le bibromazotate neutre de la base de Gros, ou bien, inversement, avec le bromure d'ammonium et le bichlorazotate neutre; ces réactions donnent naissance à des précipités cristallins jaunes, offrant, dans les deux cas, la même composition :



Ils se comportent de la même manière avec l'acide chlorhydrique et avec l'azotate d'argent; le premier de ces réactifs donne des produits dans lesquels le brome a été plus ou moins remplacé par du chlore; l'azotate donne des mélanges de chlorure et de bromure d'argent et les sels

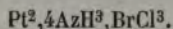


Ces réactions semblent démontrer l'identité des produits obtenus ainsi par double décomposition; aussi je pense qu'on peut, dans les deux cas, envisager le produit comme renfermant



Néanmoins, il serait possible que les produits fussent différents, et qu'en employant des réactifs moins énergiques, on put les distinguer l'un de l'autre.

Il existe enfin une combinaison renfermant 1 équivalent de brome pour 3 de chlore. On l'obtient en précipitant une solution de monobromazotate basique par l'acide chlorhydrique; c'est une poudre d'un jaune citron, presque insoluble, sans apparence de cristallisation,



Chloroiodures. — Les sels doubles de chlorure et d'iodure ne paraissent pas présenter une composition constante.

7) *Chlororhodanure*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3\text{Cl}^2, 2(\text{C}^2\text{AzS}^2) + 3\text{aq} (?)$. — Se précipite par l'addition de rhodanure d'ammonium à une solution d'azotate de la base de Gros. C'est une poudre cristalline orangée.

8) *Chlorure basique*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^3, \text{HO}^2$. — Précipité blanc qui se dépose quand on mélange les solutions de monochlorazotate basique

et de chlorure d'ammonium. Il est formé de cristaux microscopiques.

9) *Bromure basique*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^3, \text{HO}^2$. — Poudre cristalline d'un jaune pâle, s'obtient comme le chlorure précédent.

10 et 11) *Chlorobromure basique*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClBr}^2, \text{HO}^2$, et *bromochlorure basique*. $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrCl}^2, \text{HO}^2$. — Ce sont des précipités cristallins que l'on obtient par les azotates monobromés ou monochlorés et le chlorure ou le bromure d'ammonium.

12) *Sulfate neutre*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 4\text{SO}^3 + 2\text{aq}$. — C'est une poudre blanche amorphe qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate basique $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{AzO}^5, \text{HO}$.

13) *Sulfate basique*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, 3\text{SO}^3, \text{HO} + 3\text{aq}$. — Ce sel peut être obtenu par l'action du sulfate d'argent sur le bromosulfate neutre



en solutions chaudes; il se précipite du bromure d'argent, et on obtient une solution incolore déposant par le refroidissement des cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations. Il cristallise en prismes incolores, aplatis, solubles dans l'eau.

Ce sel possède la propriété très-singulière, et que je ne puis encore expliquer, de n'être précipité que partiellement par le chlorure de baryum; un tiers seulement de l'acide sulfurique se trouve précipité.

14) *Sulfate chloré*. — Il en existe deux : le sulfate de Gros et un monochlorotrisulfate.

Le *sulfate de Gros*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2, 2\text{SO}^3$, est une poudre blanche, cristalline et pesante qu'on obtient par l'addition d'acide sulfurique à une solution chaude de l'azotate de Gros. A cet état, il est anhydre. Si, au contraire, on opère avec des liqueurs froides, on obtient des aiguilles fines renfermant de l'eau de cristallisation, et telles que les a décrites M. Gros.

Le *monochlorotrisulfate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 3\text{SO}^3 + x\text{aq}$, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le carbonate monochloré de la base de Gros; il se dégage de l'acide carbonique et on obtient un liquide limpide qui, par l'évaporation, fournit des prismes déliés et flexibles dont la composition répond à la formule ci-dessus; la quantité d'eau de cristallisation n'a pas pu être déterminée à cause de la présence d'un excès d'acide sulfurique.

15) Le *sulfate bromé*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2, \text{O}^2, 2\text{SO}^3$, correspond, comme l'indique la formule, au sulfate de Gros. C'est une poudre d'un jaunecitron très-peu soluble et formée de cristaux microscopiques qui se déposent presque instantanément quand on ajoute, goutte à goutte, du brome à

une solution de sulfate de Reiset. Lorsqu'on fait agir le sulfate d'argent sur ce sel, on obtient le sulfate $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{SO}^3, \text{HO} + 3\text{aq.}$, signalé déjà antérieurement.

16) *Sulfate iodé*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{I}^2, \text{O}^2, 2\text{SO}^3$. — Il s'obtient par l'action de l'iode sur le sulfate de Reiset, c'est une poudre brun foncé, cristalline et peu soluble.

17) *Azotate*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{AzO}^5, \text{HO}$. — C'est le sesquiazotate de Gerhardt, que l'on obtient par l'action de l'acide azotique sur l'azotate de Reiset. On peut aussi le préparer en faisant agir l'azotate d'argent sur l'azotate iodé. Je ne suis pas parvenu à produire un azotate neutre, c'est-à-dire à $\frac{1}{4}$ équivalents d'acide.

18) *Azotate nitré*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 2\text{AzO}^5, 2\text{AzO}^3$. — Ce singulier sel se précipite à l'état d'une poudre d'un bleu d'indigo quand on dirige des vapeurs nitreuses dans une solution de sulfate de la base de Reiset. Il forme des octaèdres bien nets, solubles dans l'eau, avec décomposition; il se dégage des vapeurs nitreuses et la solution devient bleue ou verdâtre, pour se décolorer bientôt.

19) *Azotates chlorés*. — Il existe plusieurs azotates chlorés neutres et basiques; j'ai obtenu les suivants :

- a) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 3\text{AzO}^5,$
- b) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 2\text{AzO}^5, \text{HO},$
- c) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2\text{O}^2, 2\text{AzO}^5,$
- d) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{AzO}^5, \text{Cl}^2 + 2\text{aq.}$

et le sel double e) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{AzO}^5, \text{Cl}^2 + 2\text{PtCl}^2 + 4\text{aq.}$

a) *Sel neutre monochloré*. Poudre cristalline blanche qui se précipite quand on verse une solution saturée et bouillante d'azotate basique monochloré dans un excès d'acide azotique. L'eau pure transforme ce sel en sel basique (b), en lui enlevant de l'acide azotique.

b) *Sel basique monochloré* (sel de Raewsky). — J'ai obtenu ce sel par l'action de l'azotate d'argent sur l'azotate de Gros. C'est un composé blanc, constitué par des cristaux microscopiques bien formés. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; sa solution n'est pas précipitée par l'azotate d'argent. Portée à l'ébullition pendant plusieurs heures, avec un excès d'azotate d'argent, elle laisse déposer très-lentement du chlorure d'argent.

c) *Sel neutre bichloré* (azotate de Gros). — Ce sel s'obtient aisément par l'action du chlore sur l'azotate de Reiset; ce dernier absorbe énergiquement le chlore lorsqu'on fait passer ce gaz dans sa solution. Les caractères et la composition de ce sel sont les mêmes que ceux du sel

obtenu par l'action de l'acide azotique sur le sel vert de Magnus. Sa solution n'est pas précipitée à froid par l'azotate d'argent, mais à chaud, la moitié du chlorure se précipite rapidement, tandis que l'autre moitié est retenue énergiquement.

Traité par le phosphate ordinaire de soude, la solution d'azotate bichloré donne un précipité qui a pour composition :



Avec le carbonate de soude, il se précipite une poudre cristalline blanche $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 2\text{CO}^2, \text{HO} + 2\text{aq.}$ L'ammoniaque donne avec cet azotate un produit renfermant 2 équiv. de platine et 1 de chlore. Toutes ces réactions indiquent que le sel de Gros renferme 2 équiv. de chlore retenus avec des énergies différentes.

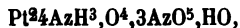
Une solution d'acide sulfureux ajoutée dans ce sel y produit un précipité qui renferme $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 4\text{SO}^2 + 4\text{aq.}$ Ce précipité, traité par l'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux et donne naissance au sulfate de Reiset. L'action de l'acide sulfureux est donc une réduction; en effet, les bases de Reiset et celle de Gros se comportent comme les oxydes d'un même radical.

Quand on précipite la solution de l'azotate de Gros par un excès d'iodure de potassium, il se produit l'iodure de la base de Gros,

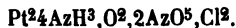


Ces deux dernières réactions font voir que le chlore du sel de Gros n'est pas contenu dans le radical de la base; d'un autre côté, il est clair que le chlore n'étant pas enlevé par l'azotate d'argent, il n'est pas contenu dans le sel, en combinaison avec l'ammonium.

d) *Chlorure azotique.* — Cette combinaison singulière s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotate basique de Gerhardt,



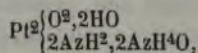
en solution bouillante : il se dépose une poudre blanche formée de petits prismes droits. Ce sel est anhydre; mes analyses, opérées sur un produit qui ne paraissait pas très-pur, semblent indiquer qu'il a pour composition ;



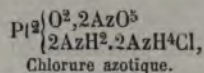
Quand on redissout ce sel et qu'on l'abandonne à la cristallisation, il se forme des cristaux assez volumineux, hydratés et perdant facilement leur eau à 100°. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^2, 2\text{AzO}^5, \text{Cl}^2 + 2\text{aq.}$, qui est aussi celle de l'azotate de Gros; cependant ces deux sels ont des caractères distinctifs très-

tranchés. Ainsi, tandis que l'azotate de Gros n'est pas précipité à froid par l'azotate d'argent, mon chlorure azotique l'est complètement; le chlorhydrate d'ammoniaque n'y produit pas de précipité; le chromate neutre de potasse donne avec lui un composé qui ne renferme pas de chlore, celui-ci étant remplacé par de l'oxygène, mais qui renferme de l'acide azotique. Il se combine directement au bichlorure de platine.

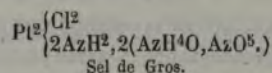
Il n'est pas difficile de se rendre compte de l'isomérisie remarquable de ce sel avec le sel de Gros. Si nous représentons le radical de la base de Gros par



les deux sels chloronitrés pourront s'écrire :



et



La première de ces formules indique clairement que le corps abandonne facilement son chlore, qui y est fixé par l'ammonium, mais que l'oxygène et l'acide azotique ne le quittent pas; le corps représenté par la seconde formule, c'est-à-dire le sel de Gros, doit, au contraire, céder facilement, par double décomposition, son oxygène et son acide azotique, mais retenir son chlore.

e) *Combinaison du chlorure azotique avec le bichlorure de platine.* — Cristaux orangés microscopiques obtenus par l'union directe des deux sels.

20) *Sels azotiques bromés.* — Ces sels s'obtiennent comme les sels chlorés correspondants; je suis parvenu à préparer les suivants :

- a) $\text{Pt}^2 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, 3\text{AzO}^5$
- b) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, 2\text{AzO}^5, \text{HQ},$
- c) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2\text{O}^2, 2\text{AzO}^5.$

Le dernier de ces sels correspond à l'azotate chloré de Gros; il sert à la préparation des deux autres, et peut être obtenu par l'action directe du brome sur l'azotate de Reiset. Il cristallise en prismes très-aplatés, d'un jaune citron, solubles dans l'eau. Quand on mélange équivalents égaux de ce sel et d'azotate d'argent, en solutions bouillantes, la moitié du brome est précipitée, et on obtient, par le refroidissement,

un sel grenu, peu soluble, d'un jaune pâle; c'est l'azotate monobromé



Quand on verse une solution bouillante de ce sel dans l'acide azotique, on obtient une poudre cristalline orangée du sel monobromé neutre



décomposable par l'eau pure.

21) *Azotate iodé*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{I}^3, \text{O}^2, 2\text{AzO}^5$. On l'obtient par l'union directe de l'iode avec l'azotate de la base de Reiset. Il cristallise en cristaux d'un brun foncé presque noir, présentant à peu près la même forme que ceux du sel de Gros. Sa solution, portée à l'ébullition avec de l'azotate d'argent donne l'azotate basique $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{AzO}^5, \text{HO}$.

Traité par le mercure métallique, sa solution laisse déposer de l'iodure de mercure et la liqueur filtrée incolore fournit, par l'évaporation, des cristaux qui sont probablement de l'azotate de la base de Reiset.

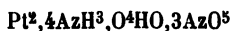
L'ammoniaque précipite de sa solution une poudre d'un jaune sale formée d'octaèdres microscopiques et ayant pour composition, d'après mes analyses, $\text{Pt}^2, 3\text{AzH}^2, \text{AzH}^4, \text{OAzO}^5 + \text{HO}$; je ne donne cette formule que comme l'expression des rapports fournis par l'analyse. Ce corps a sans doute une constitution analogue à celle obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure de la base de Gros.

22) *Sulfates chloronitrés et bromonitrés*, $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, \text{AzO}^5, 2\text{SO}^3 + 2\text{aq}$ et $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, \text{AzO}^5, 2\text{SO}^3 + 2\text{aq}$. — On obtient ces sels à l'état cristallisé lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique concentré les azotates monochloré et monobromé, et qu'on verse cette solution dans l'eau. Le premier est blanc, le second jaune.

23) *Carbonates de la base de Gros*. — Je n'ai pas réussi à obtenir des carbonates renfermant en outre un autre acide que l'acide carbonique, mais j'ai obtenu les carbonates chlorés, bromés et azotés suivants :

- a) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4\text{AzO}^5, 3\text{CO}^2$ (?),
- b) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^3\text{O}, 3\text{CO}^2 + 4\text{Aq}$. (?),
- c) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2\text{O}^2, 2\text{AzO}^5 + 2(\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 3\text{CO}^2)$,
- d) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, 3\text{CO}^2 + \text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2\text{O}^2, 2\text{AzO}^5$,
- e) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 2\text{CO}^2 + \text{HO} + 2\text{Aq}$.

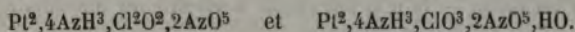
Le sel a) s'obtient par double décomposition avec l'azotate basique



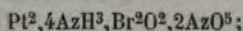
et le sesquicarbonate d'ammoniaque. C'est une poudre cristalline blanche; les analyses de ce sel, opérées sur des préparations différentes, ne sont pas assez concordantes pour justifier complètement sa formule.

Le sel *b*) s'obtient par le bibromazotate neutre et le sesquicarbonate d'ammoniaque; c'est une poudre cristalline jaune.

Le sel *c*) s'obtient lorsqu'on verse une solution bouillante d'azotate de Gros dans une solution bouillante de carbonate d'ammoniaque. C'est un précipité cristallin blanc, soluble dans l'acide azotique qui le transforme en



Le sel *d*) est une poudre jaune formée de prismes microscopiques; il s'obtient en ajoutant, goutte à goutte, une solution de carbonate de soude à une solution bouillante de bromazotate



quand le précipité qui se forme ne se redissout plus, on filtre et on évapore la liqueur filtrée.

Le sel *e*) cristallise très-bien; il se précipite lorsqu'on traite l'azotate de Gros par le carbonate de soude en excès.

24. *Oxalates de la base de Gros.* — J'ai préparé les oxalates suivants :

- a) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2\text{O}^2, 2\text{C}^2\text{O}^3,$
- b) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2\text{O}^2, 2\text{C}^2\text{O}^3,$
- c) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 2\text{C}^2\text{O}^3, \text{HO},$
- d) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, 2\text{C}^2\text{O}^3, \text{HO}.$

Le sel *a*) a été obtenu en premier lieu par M. Gros; le sel *c*) par Raewsky et par Gerhardt. On obtient tous ces sels par double décomposition entre les azotates chlorés et bromés correspondants et l'oxalate ammonique, ce sont des poudres cristallines, blanches ou jaunes, très-peu solubles dans l'eau.

25) *Chromates.* — Je n'ai pas réussi à obtenir un chromate simple de la base de Gros, mais j'ai préparé les sels doubles suivants :

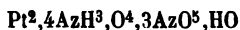
- | | | | |
|-----------------|---|----|---|
| 1° Sels neutres | { | a) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 2\text{AzO}^5, 2\text{CrO}^3,$ |
| | | b) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2\text{O}^2, 2\text{CrO}^3,$ |
| | | c) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 2\text{AzO}^5, 4\text{CrO}^3,$ |
| | | d) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 4\text{CrO}^3,$ |
| 2° Sels acides | { | e) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}^2\text{O}^2, 4\text{CrO}^3,$ |
| | | f) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2\text{O}^2, 4\text{CrO}^3,$ |
| 3° Sel basique | | g) | $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, 2\text{CrO}^3, \text{HO}.$ |

Tous ces sels constituent des précipités jaunes ou orangés, plus ou moins foncés; ils sont, en général, peu solubles. Tous sont cristallisables. Ils s'obtiennent par l'action du chromate neutre ou acide de potasse sur les azotates correspondants : le sel *b*) avec l'azotate du sel de Gros; le sel *a*) avec son isomère; le sel *c*) avec le sel basique de Gerhardt; le sel *d*) par le monochlorazotate basique; les sels *e*) et *f*) avec les azotates de Gros et avec le composé bromé correspondant; enfin le sel *g*) se précipite lorsqu'on mélange des solutions de chromate neutre de potasse et de monochlorazotate basique de la base de Gros.

26) *Phosphates*. — Je n'ai pas réussi à obtenir un phosphate simple, mais j'ai préparé les sels doubles :

- | | | |
|--|--|---|
| 1) Phosphates tribasiques neutres | { | <i>a</i>) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, 3\text{AzO}^5, \text{PhO}^5 + 2\text{Aq}$, |
| <i>b</i>) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{ClO}^3, \text{PhO}^5 + 4\text{Aq}$, | | |
| <i>c</i>) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{BrO}^3, \text{PhO}^5 + 4\text{Aq}$, | | |
| 2) Phosphate acide | <i>d</i>) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Br}^2\text{O}^2, 4\text{HO}, 2\text{PhO}^5 + 4\text{Aq}$ | |
| 3) Pyrophosphate basique | <i>e</i>) $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{O}^4, \text{HO}, \text{AzO}^5, \text{PhO}^5 + \text{Aq}$. | |

Les sels *a*) et *e*) sont obtenus par l'azotate basique



et le phosphate neutre ou le pyrophosphate de soude; les sels *b*) et *c*) avec le phosphate de soude et le sel de Gros chloré ou azoté. Ce sont des poudres cristallines très-peu solubles. Le sel *d*) enfin est obtenu par l'action du brome sur le phosphate de la base de Reiset; il est assez soluble et cristallise très-bien en prismes aplatis, d'un jaune citron.

J'ai donné dans ce travail un aperçu des recherches qui m'ont occupé très-longtemps; mes expériences et mes analyses ont été consignées en détail dans un mémoire inséré dans les *Acta Societatis scientiarum* d'Upsala, année 1866. Il me reste à tirer les conclusions de mes recherches.

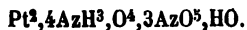
Je crois avoir suffisamment établi que :

1° Le radical de la base de Gros ne renferme pas de chlore.

Gerhardt, le premier, l'a envisagé de cette manière, et il doit en être ainsi puisqu'on a obtenu des sels de la base de Gros exempts de chlore; ainsi, la base de Gros traitée par un excès d'iodure de potassium donne l'iodure



et ce dernier sel donne, avec l'azotate d'argent, l'azotate basique



2° La base de Gros contient 2 équivalents de platine, comme l'indiquent les réactions de l'azotate de Gros avec l'azotate d'argent, le phosphate de soude, etc.

3° On ne peut pas considérer les sels renfermant plusieurs acides différents comme des combinaisons des sels simples; c'est ce qu'indique l'existence des deux sels azotiques chlorés. Les carbonates chloronitrés et bromonitrés, et peut-être les chlorobromures, font exception à cette règle.

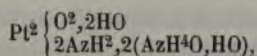
4° Les sels dérivant de l'azotate $\text{Pt}^2, 4\text{AzH}^3, \text{Cl}, \text{O}^3, 2\text{AzO}^5, \text{HO}$ que Gerhardt a obtenus par l'action de l'azotate d'argent sur le chlorure de Gros, et renfermant 3 équivalents d'oxygène et 2 d'un acide monoatomique, sont des sels basiques. Quant à l'azotate peu soluble de Raewsky, il est très-probablement identique avec le sel de Gerhardt. Cette basicité est mise en évidence par l'action de l'acide azotique sur ces azotates, réaction dans laquelle HO est remplacé par AzO^5 .

5° Le sesquiazotate de Gerhardt et les sels correspondants sont également des sels basiques.

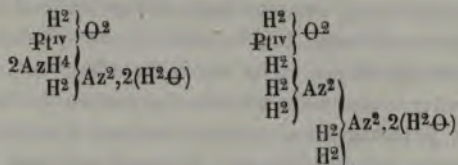
6° On ne peut expliquer la constitution de la base de Gros ni en la ramenant au type unique ammoniacque, ni par la théorie des copules: oxyde de platine copulé avec plusieurs molécules d'ammoniacque inactive.

La première ne rend pas compte de l'existence des sels basiques et de la non-précipitation du chlore par l'azotate d'argent; la seconde n'explique pas l'existence des sels acides et oblige d'admettre de l'ammoniacque inactive.

7° La formule qui rend le mieux compte de la constitution de la base de Gros est :



ou les formules typiques :



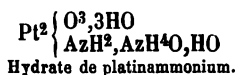
Ces formules montrent assez clairement pourquoi le chlore des sels de Gros n'est pas précipité par les sels d'argent; c'est qu'il est uni au platine et non à l'ammoniacque; or, on sait que les chlorures de platine ne sont pas décomposés par l'azotate d'argent; ces formules jus-

tifient aussi l'existence de sels *basiques*, tandis que les ammoniacques n'en forment jamais.

8° La base de Gros dérive, par oxydation, de la première base de Reiset, comme le montre la formation de tous les sels de Gros : action de l'acide azotique, du chlore, du brome sur la base de Reiset, et les réactions inverses : action de l'acide sulfureux sur l'azotate de Gros, du mercure sur l'iodazotate, avec formation de sels de Reiset.

Le radical de la base de Gros étant $Pt^2, 4AzH^3$, celui de la base de Reiset doit aussi s'écrire $Pt^2, 4AzH^3$, c'est-à-dire qu'il faut doubler la formule généralement admise.

Je n'ai pas étendu mes recherches à la platinamine et à la seconde base de Reiset (platosamine). En représentant ces bases par les formules



on voit très-bien les rapports qui existent entre ces bases, les bases de Gros et la première base de Reiset.

Sur les combinaisons de l'acide picrique avec les carbures d'hydrogène et sur leur emploi dans l'analyse, par M. BERTHELOT.

On sait que M. Fritzsche a découvert l'existence de composés particuliers, formés par l'union de l'acide picrique avec divers carbures d'hydrogène. Dans mes recherches sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène, j'ai fait un grand usage de ces composés comme moyen de reconnaissance et de séparation; c'est pourquoi, en guise de préliminaire à la publication de ces recherches, je crois utile de donner avec détails les observations que j'ai faites sur les propriétés des combinaisons picriques, sur leur mode de formation et sur les conditions, parfois très-déliées, dans lesquelles je me suis placé pour rendre cette formation spécifique et les essais d'analyse comparables entre eux. Pour éviter toute confusion dans l'exposition de faits nombreux et minutieux, je partagerai ce mémoire en quatre parties, savoir :

1° Description des procédés que j'ai employés pour préparer les composés d'acide picrique et de carbures ;

2° Caractères de ces composés ;

3° Marche suivie dans la reconnaissance des carbures d'hydrogène ;

4° Séparation des carbures au moyen de l'acide picrique.

I. — *Préparation des composés formés d'acide picrique et d'hydrocarbures.*

Ces composés peuvent être obtenus par réaction directe et sans intermédiaire, ou bien avec le concours de divers dissolvants : dans l'intention de rendre tous les résultats comparables, je me suis restreint à l'emploi des solutions alcooliques et à l'étude des combinaisons qui se précipitent au sein de ce menstrue.

J'ai même limité encore davantage le procédé, afin de lui donner plus de précision, et je me suis assujéti à mettre en œuvre, comme dissolvant unique, les *solutions d'acide picrique dans l'alcool ordinaire saturées vers la température de 20 à 30°*.

La condition principale qui règle l'emploi de ce réactif est la suivante : il faut que la combinaison cherchée se sépare au sein d'une liqueur primitivement saturée de ces deux corps : acide picrique et carbure, et qui demeure finalement saturée par leur combinaison et presque saturée par l'acide picrique.

On observera d'ailleurs que les composés d'acide picrique et de carbures sont des corps peu stables, susceptibles d'être dédoublés par l'emploi d'un excès de dissolvant. C'est cette circonstance qui s'oppose à l'emploi d'une solution d'acide picrique saturée à basse température : vers zéro, par exemple, et même vers 10°, l'alcool trop prédominant empêche en tout ou en partie la formation de la combinaison.

Au contraire, les solutions alcooliques saturées d'acide picrique à une haute température, à l'ébullition, par exemple, offrent l'inconvénient de déposer des cristaux d'acide picrique par refroidissement, ce qui trouble les résultats.

J'ai fait agir les solutions alcooliques d'acide picrique sur les carbures dans trois conditions différentes, et dont chacune est caractéristique pour certains corps :

1° On dissout séparément le carbure dans l'alcool ordinaire ou absolu, de façon à obtenir une solution alcoolique du carbure saturée à froid (saturée par agitation ou par refroidissement) ; on filtre et on mélange cette solution avec la solution picrique.

En opérant avec la naphtaline, il se forme immédiatement, ou par l'agitation à l'aide d'une baguette, un précipité caractéristique, cristallisé en belles aiguilles jaunes.

La naphtaline est, à ma connaissance, le seul carbure cristallisé qui précipite l'acide picrique dans les conditions précises que je viens de définir. Parmi les autres carbures cristallisés, ceux qui sont suscep-

tibles de former des composés analogues avec l'acide picrique, sont beaucoup moins solubles que la naphthaline dans l'alcool froid : c'est sans doute en raison de cette circonstance que leurs solutions alcooliques saturées à froid ne précipitent pas l'acide picrique.

On peut cependant obtenir quelquefois un précipité picrique, lorsque ces carbures sont dissous dans les liquides pyrogénés qui les accompagnent souvent. En effet, ces liquides pyrogénés, entraînant avec eux le carbure qu'ils renferment, se dissolvent parfois dans l'alcool froid beaucoup plus facilement que les carbures cristallisés eux-mêmes, pris à l'état de pureté. Dans ce cas, il faut profiter de la formation du précipité pour isoler le carbure, et étudier ensuite de nouveau la réaction du corps pur sur l'acide picrique, comme il sera dit tout à l'heure.

2° On dissout à chaud le carbure dans l'alcool et on mélange cette liqueur chaude avec une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid. Cette manière d'opérer réussit avec la plupart des carbures. Cependant l'artifice suivant est préférable dans certains cas.

3° On dissout à chaud le carbure dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, on fait bouillir pendant quelques instants, de façon à obtenir une solution saturée du carbure, et on laisse refroidir; le composé picrique se dépose pendant le refroidissement, soit immédiatement, soit au bout de quelques heures.

Observons ici que l'acide picrique facilite souvent la solution du carbure dans l'alcool bouillant, c'est-à-dire, pour parler avec plus de précision, que le corps qui se dissout ici dans l'alcool chaud n'est pas tant le carbure même que son composé picrique. Aussi observe-t-on la formation de composés caractéristiques et fort abondants avec des carbures pour ainsi dire insolubles dans l'alcool bouillant, lorsqu'ils sont purs, tels que le benzérythrène (1).

Dans les conditions que je viens de définir, on peut obtenir des combinaisons picriques spécifiques avec les carbures suivants :

Naphtaline;

Rétène;

Anthracène et ses homologues

Chrysène (triphénylène);

Benzérythrène;

Carbure volatil vers 260° et contenu dans l'anthracène brut du goudron de houille (voir plus loin).

(1) Carbure dérivé par l'action de la chaleur sur la benzine et qui distille après e chrysène. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 458).

Au contraire, on n'obtient de précipité ni avec la benzine, ni avec le cumolène ou les autres homologues de la benzine, ni avec le styrolène; bien que les deux premiers carbures, d'après M. Fritzsche, et le dernier, d'après mes propres observations, puissent former des composés picriques, lorsqu'on dissout l'acide directement dans le carbure et que l'on abandonne le tout soit au refroidissement, soit à l'évaporation spontanée. Mais ces mêmes composés ne prennent point naissance dans une solution alcoolique.

On n'observe pas davantage de combinaison picrique, en présence de l'alcool, soit avec le phényle et les carbures de la même série, soit avec le térébenthène et ses isomères, soit avec les nombreux carbures forméniques $C^{2n}H^{2n} + 2$, éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, acétyléniques $C^{2n}H^{2n} - 2$ que j'ai eu occasion d'examiner. Mes observations sur ce point concordent avec celles de M. Fritzsche. La formation des composés picriques peut donc servir à distinguer et à séparer certaines classes de carbures les uns des autres.

II. — Caractères des composés picriques.

Entrons maintenant dans quelques détails sur les caractères des composés formés par l'acide picrique et les carbures, dans les conditions signalées ci-dessus.

1. *Naphtaline* $C^{20}H^{18}$. — Belles aiguilles jaunes constellées, déjà visibles à l'œil nu, mais mieux encore au microscope. Elles se présentent alors sous l'aspect de longs prismes d'un jaune de soufre, qui traversent tout le champ de la vision.

Ces aiguilles, traitées par un excès d'alcool, se dissolvent rapidement, en se décomposant.

Leur formation permet de distinguer immédiatement la naphtaline du phényle, carbure qui se présente souvent sous des aspects extrêmement analogues à la naphtaline, surtout lorsqu'on l'isole par sublimation. Mais le phényle ne fournit point de précipité avec une solution alcoolique d'acide picrique.

2. *Rétène* $C^{26}H^{18}$. — Belles aiguilles, dont la forme est semblable à celle de la combinaison naphtalique, soit à l'œil nu, soit sous le microscope. Mais le picrate de rétène présente une teinte orangée notablement plus foncée que le picrate de naphtaline. D'ailleurs, le picrate de rétène ne se forme pas par l'emploi de la solution alcoolique du carbure saturée à froid, contrairement à la naphtaline.

3. *Anthracène* $C^{28}H^{10}$. — La forme des aiguilles du picrate d'antra-

cène est la même que celle des précédentes, mais leur teinte est toute différente et ne peut donner lieu à aucune méprise. En effet, le picrate d'anthracène est d'un rouge rubis très-brillant. Cette teinte se manifeste avec une grande sensibilité sur tous les points où se produit quelque évaporation, à la surface des vases renfermant le mélange d'acide picrique et d'anthracène; on l'aperçoit même à la pointe des baguettes qui ont été trempées dans ce mélange.

Lorsqu'on écrase sans précaution le picrate d'anthracène entre les lamelles du microscope, les longues aiguilles se divisent en une multitude de tronçons prismatiques dont l'aspect est assez spécial.

Parmi les picrates de carbures, le picrate d'anthracène est peut-être celui que l'emploi d'un excès d'alcool dédouble le plus aisément. A la solution rouge dans laquelle se forme le picrate, il suffit d'ajouter un peu d'alcool pour voir la liqueur se décolorer aussitôt, en conservant seulement la teinte jaune des solutions picriques. Une telle liqueur, examinée au microscope, ne fournit plus guère que les lamelles incolores et à faces courbes de l'anthracène, mêlées seulement avec quelques rares aiguilles rouges de picrate. La même chose arrive si la solution alcoolique d'acide picrique a été saturée à une trop basse température. Aussi les résultats ne sont-ils bien nets qu'en employant, pour dissoudre l'anthracène, une solution picrique saturée vers 30 à 40°.

La formation des aiguilles rouges caractérise essentiellement l'anthracène pur. Cependant elle paraît se produire également avec d'autres carbures contenus dans l'anthracène brut du goudron de houille. Cette substance n'est pas un corps homogène, mais un mélange de plusieurs principes immédiats distincts. Sans doute, la masse principale est de bien l'anthracène, mais il s'y rencontre, en outre, du chrysène et divers autres carbures très-analogues à l'anthracène, quoique moins volatils et plus fusibles. Ces derniers carbures me paraissent répondre, comme je le dirai dans une autre note, à la composition attribuée à la paranaphtaline $C^{30}H^{12}$, et à celle de divers homologues de l'anthracène : $C^{28}H^{10} + C^{22}H^{12}$. Or, les carbures dont je parle en ce moment se rapprochent de l'anthracène par la propriété de former des combinaisons picriques toutes pareilles. C'est donc là, en réalité, un caractère de famille plutôt qu'un caractère spécifique; il faut y joindre d'autres propriétés telles que le point de fusion, le degré d'ébullition, etc., pour spécifier complètement l'anthracène.

4. *Chrysène* (triphénylène). $C^{30}H^{12}$ ou $(C^{12}H^4)^3$. — Je désigne sous ce nom un carbure obtenu par l'action de la chaleur rouge sur la ben-

zine, et que j'ai déjà signalé dans le présent recueil ; il se rencontre également, en petite quantité, dans l'anthracène brut du goudron de houille ; j'y reviendrai dans une note subséquente, attendu que le nom de chrysène a été appliqué à plusieurs corps distincts. Quant à présent, je me bornerai à décrire la combinaison picrique du carbure que je viens de spécifier ; cette combinaison est très-caractéristique et différente de celles du rétène, de la naphthaline et de l'anthracène.

En mélangeant les solutions alcooliques de chrysène et d'acide picrique saturées à froid, on n'obtient pas de précipité, pas plus qu'avec l'anthracène ou le rétène. Mais si l'on dissout le chrysène à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, avec la précaution de faire bouillir pendant quelque temps, il se produit, par refroidissement, un précipité jaune et d'apparence grenue. Ce précipité, examiné sous le microscope, est parfaitement homogène lorsque les proportions de chrysène et d'acide picrique ont été exactement ménagées. Dans cette circonstance, il se présente sous la forme de très-petites aiguilles jaunes, assemblées en forme de houppes, lesquelles n'ont rien de commun ni avec les grandes et belles aiguilles jaunes constellées de la combinaison naphthalique, ni avec les belles et grandes aiguilles rouges qui forment la combinaison picrique de l'anthracène. Si le refroidissement est très-lent, les houppes jaunes du picrate de chrysène tendent à se développer en masses sphéroïdales, hérissées de petites aiguilles.

Tel est le picrate de chrysène observé dans toute sa netteté : mais la formation de ce composé peut donner lieu à deux complications. D'une part, si la solution alcoolique bouillante renferme un excès de chrysène, ou si elle est trop pauvre en acide picrique, le précipité formé pendant le refroidissement se trouve constitué par deux espèces de cristaux, savoir : les petites aiguilles jaunes, assemblées en houppes, du picrate de chrysène, et les petites lamelles blanches et transparentes, en forme de fer de lance, aspect que présente ordinairement le chrysène pur. Cette complication ne modifie pas, d'ailleurs, l'apparence ordinaire du picrate de chrysène.

Il en est autrement de la présence du benzérythréne, et lorsque ce carbure est mélangé avec le chrysène, comme il arrive vers la fin de la distillation des carbures pyrogénés de la benzine, et aussi vers la fin de la distillation de l'anthracène brut du goudron de houille. Dans ces circonstances, les houppes jaunes du picrate de chrysène deviennent brunâtres et diminuent de plus en plus de volume, jusqu'à dégénérer en masses arrondies, semblables à de petites gouttelettes frangées

sur les bords. Un grossissement plus fort transforme ces franges en une masse de petites aiguilles dont la pointe seule, dirigée suivant le rayon du sphéroïde, est visible.

Peut-être existe-t-il, d'ailleurs, un carbure intermédiaire entre le chrysène et le benzérythrène, carbure dont le composé picrique aurait l'aspect que je viens de décrire. C'est un point que je n'ose trancher, en l'absence de caractères suffisamment définis.

Je rapproche encore du picrate de chrysène un composé particulier que j'ai observé en examinant les carbures orangés et résineux qui passent à la fin de la distillation du brai sec. Ces carbures renferment du chrysène et du benzérythrène. Mais la solution alcoolique d'acide picrique qui a bouilli avec ces carbures dépose, en même temps que le picrate de chrysène et que le picrate de benzérythrène, des groupes d'aiguilles brunes, transparentes, petites, courtes et larges, assemblées autour d'un centre. Peut-être est-ce une forme particulière du picrate de chrysène.

5. *Benzérythrène*. — C'est le carbure orangé, solide et résineux qui distille après le chrysène, dans le traitement des produits pyrogénés de la benzine (1). Le benzérythrène se concentre également dans les derniers produits volatils fournis par l'anthracène brut et par le brai sec. Le benzérythrène est presque insoluble dans l'alcool, même bouillant. Cependant, si on le fait bouillir avec une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, il forme, pendant le refroidissement de la liqueur, un composé qui se sépare en flocons d'un jaune brunâtre. Ces flocons, examinés au microscope, apparaissent comme constitués par des granulations moléculaires, d'une extrême ténuité, et qui tendent à se rassembler en petits amas bruns.

6. *Carbure volatil vers 260°, contenu dans l'anthracène brut*. — Je désigne sous ce nom un carbure lamelleux, distinct de la naphthaline et du phényle, et que j'ai rencontré en soumettant à une suite méthodique de distillations fractionnées les parties les plus volatiles de l'anthracène brut (voir l'une des notes qui suivent, p. 51). Un carbure, doué de caractères très-analogues et probablement identique au précédent, se rencontre parmi les produits de l'action de l'éthylène sur la benzine. Quoi qu'il en soit de cette identité, les deux carbures ci-dessus, même dissous dans l'alcool et en solution saturée à froid, ne précipitent pas la solution alcoolique d'acide picrique également saturée à froid, ce qui les distingue de la naphthaline. Il en est autrement si

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 459.

on les dissout, à l'ébullition, dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid; en effet, la liqueur refroidie laisse déposer, au bout d'un certain temps, un composé picrique en belles aiguilles orangées, dont l'aspect, sous le microscope, est le même que celui des composés naphthalique et anthracénique, mais dont la teinte est intermédiaire. Les grandes aiguilles prismatiques qui constituent ce composé se hérissent parfois d'aiguilles courtes, plus petites, qui se joignent au prisme principal sous des angles très-aigus; ces aiguilles secondaires peuvent même se hérisser à leur tour d'aiguilles encore plus petites et disposées de la même manière. Le tout constitue un système d'un aspect particulier.

Ce composé picrique est beaucoup plus soluble dans l'alcool que les picrates de naphthaline et d'anthracène; aussi ne se dépose-t-il qu'au bout d'un certain temps, quand le refroidissement est complet et pourvu que la solution alcoolique n'ait pas été employée en trop grand excès.

7. *Acide picrique.* — Pour compléter ce tableau, j'indiquerai les apparences sous lesquelles l'acide picrique se sépare de ses solutions alcooliques soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée, attendu que ces formes se présentent fréquemment dans l'emploi du réactif et peuvent se trouver associées avec celles des picrates d'hydrocarbures. Lorsque la solution alcoolique d'acide picrique s'évapore rapidement sur la lame du porte-objet du microscope, cette lame se recouvre d'une multitude de cristaux jaunes et minces, disposés en feuilles de fougère. Au contraire, lorsque l'acide picrique se sépare dans l'alcool par évaporation lente ou par refroidissement, il offre l'aspect de gros prismes jaunes, irréguliers, tronqués à un bout par un plan normal à l'axe, et terminés à l'autre bout par des pointements inégaux. On sait que ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Par suite du développement inégal de certaines faces, ils dégénèrent souvent en tables pentagonales, dont deux côtés sont perpendiculaires au troisième, tandis que les deux autres se coupent sous un angle voisin de 70° . Quelquefois, au contraire, les gros prismes se raccourcissent jusqu'à former des grains cristallins, dont les trois dimensions sont comparables.

Tels sont les aspects sous lesquels se présentent les cristaux d'acide picrique pur. Mais, pour ne rien omettre, je dois signaler certaines formes que j'ai observées avec un acide picrique vendu comme pur dans le commerce, et dont l'aspect extérieur était le même que le précédent. Les solutions alcooliques de cet acide fournissaient, par re-

froidissement ou évaporation spontanée, les mêmes cristaux que ci-dessus, avec les apparences de feuilles de fougère, de gros prismes tronqués, de tables pentagonales. Mais, en même temps, on y observait des cristaux d'une tout autre espèce. Tantôt ces derniers cristaux se séparent sous la forme d'aiguilles jaunes, analogues au picrate de naphthaline, tantôt ces aiguilles sont fines, courtes et droites, assemblées en petit nombre; tantôt les cristaux se présentent comme formés de longues et nombreuses aiguilles linéaires d'un jaune pur, assemblées en grands faisceaux. Vers le centre des faisceaux, les aiguilles sont resserrées en masses parallèles; mais leurs extrémités se recourbent en quart de cercle et divergent hors de l'axe du faisceau, vers lequel elles tournent leur convexité. L'aspect général est celui d'un vaste X à extrémités ramifiées; il est fort élégant.

Enfin, ces mêmes aiguilles dégénèrent parfois en filaments linéaires et contournés dans tous les sens.

Ces aspects appartiennent évidemment à un corps distinct de l'acide picrique et mélangé accidentellement, par suite des conditions de sa préparation. Comme ils pourraient devenir l'origine de graves illusions, j'ai cru utile de les signaler.

III. — *Reconnaissance des carbures au moyen de l'acide picrique.*

La réaction de l'acide picrique sur les carbures ne constitue pas, à elle seule, un caractère suffisant pour les distinguer, pas plus qu'aucune autre propriété isolée. Avant d'avoir recours à cette réaction, il faut d'abord, autant que possible, obtenir le carbure à l'état isolé, pur ou à peu près. La connaissance de la température à laquelle il passe à la distillation, et mieux encore celle de son point d'ébullition, fourniront une première donnée tout à fait capitale. Vient ensuite le point de fusion, lequel ne peut être obtenu exactement que sur le carbure purifié par plusieurs cristallisations. L'aspect, l'odeur, la cristallisation, observée à l'œil nu et au microscope; enfin la solubilité plus ou moins grande dans l'alcool et dans les autres dissolvants, fournissent des renseignements complémentaires. C'est alors qu'intervient l'emploi de l'acide picrique, dans les conditions définies ci-dessus. Dans tous les cas, il est indispensable de répéter les mêmes essais comparativement, avec des corps absolument purs et d'origine certaine.

Non-seulement l'acide picrique peut être employé pour reconnaître un carbure isolé ou dissous dans un liquide pyrogéné, mais encore les réactions de l'acide picrique permettent souvent de reconnaître à pro-

mière vue l'existence de plusieurs carbures mélangés, sauf vérification et séparation ultérieure par la distillation et les dissolvants.

Ainsi, un mélange de phényle et de naphthaline, carbures dont l'aspect est semblable et la volatilité voisine, étant traité à l'ébullition par la solution alcoolique d'acide picrique, laisse déposer par refroidissement deux espèces de cristaux : les uns sont du picrate de naphthaline, en belles aiguilles jaunes ; les autres, du phényle en larges lames, à bords nettement définis et qui offrent souvent l'apparence d'hexagones irréguliers. Le phényle et la naphthaline, d'ailleurs, se rencontrent rarement ensemble en proportion comparable, les conditions de formation de la naphthaline semblant peu compatibles avec la stabilité du phényle.

Au contraire, rien n'est plus fréquent que le mélange d'anthracène et de naphthaline : un tel mélange n'offre pas une grande difficulté à l'analyse, parce que la différence entre les points d'ébullition de ces deux corps, égale à une centaine de degrés, permet une séparation facile. La solubilité dans l'alcool est également bien plus grande pour la naphthaline que pour l'anthracène. Mais l'action d'une solution alcoolique d'acide picrique permet déjà de les reconnaître, parce que la liqueur refroidie fournit à la fois et d'une manière très-distincte (sous le microscope) les aiguilles jaunes du picrate de naphthaline et les aiguilles rouges du picrate d'anthracène.

On peut même apercevoir séparément les aiguilles rouges du picrate d'anthracène et les aiguilles jaune orangé du picrate de rétène, en opérant sur un mélange de ces deux carbures ; cependant cette analyse est beaucoup plus délicate que celle d'un mélange de naphthaline et d'anthracène. D'ailleurs, dans le cas d'un mélange de rétène et d'anthracène, il n'est pas difficile d'opérer une séparation, soit par distillation, soit par dissolution, comme il sera dit dans une autre note.

L'emploi de l'acide picrique est surtout décisif pour discerner un mélange d'anthracène et de chrysène, tel que ce mélange se produit par l'action de la chaleur blanche sur un mélange de benzine et de gaz des marais, et dans diverses autres réactions. Ce n'est pas que ces deux carbures, je veux parler de l'anthracène et du chrysène, soient très-difficiles à séparer par distillation, le chrysène étant bien moins volatil que l'anthracène, comme on pouvait le prévoir en comparant la formule de l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, à celle du chrysène, $C^{36}H^{12}$. Mais on peut distinguer les deux carbures, même à l'état de mélange, au moyen de l'acide picrique. En effet, la solution alcoolique de cet acide, bouillie avec un mélange d'anthracène et de chrysène, laisse déposer par refroi-

dissement deux espèces de cristaux extrêmement distincts, savoir les longues aiguilles rouges du picrate d'anthracène et les houppes jaunes, hérissées de petites aiguilles, qui constituent le picrate de chrysène.

Les mélanges d'anthracène et de benzérythène peuvent être également distingués au moyen de l'acide picrique. Mais la volatilité des deux carbures est si différente que leur séparation ne donne lieu à aucune difficulté.

En général, les combinaisons picriques des carbures cristallisent d'une manière distincte et simultanément; les mélanges de chrysène et de benzérythène sont les seuls qui forment exception à cet égard (voir page 35).

IV. — Séparation des carbures d'hydrogène au moyen de l'acide picrique.

Un carbure d'hydrogène, susceptible de se combiner avec l'acide picrique, peut être aisément séparé d'un autre carbure qui ne s'y combine pas. Il suffit, en effet, comme l'a montré M. Fritzsche, de dissoudre, en même temps, l'acide picrique et le mélange de carbures dans l'alcool bouillant, ou dans un dissolvant convenable. Par refroidissement, le picrate de l'un des carbures se dépose, tandis que l'autre carbure demeure dissous. On peut isoler le premier carbure, en exprimant son picrate entre des papiers buvards, et en le décomposant par l'ammoniaque aqueuse, laquelle dissout et sépare l'acide picrique. Le carbure se sépare et peut être purifié par distillation, ou par cristallisation dans un dissolvant.

Quant à l'autre carbure, celui qui ne s'est pas uni à l'acide picrique, il reste dissous dans l'alcool, mélangé avec une petite quantité du premier carbure et avec l'excès d'acide picrique. On sursature ce dernier par l'ammoniaque et on porte la liqueur à un point voisin de l'ébullition : le second carbure se sépare et surnage; on laisse refroidir la liqueur, et on décante le carbure. Il renferme encore quelque peu du premier carbure, combinable à l'acide picrique. Mais un nouveau traitement par l'acide picrique et l'alcool achève de précipiter le premier carbure, ou du moins le ramène à des proportions assez faibles pour permettre la purification du deuxième carbure au moyen des dissolvants.

En suivant cette marche, on peut séparer l'un de l'autre le phényle et la naphthaline, par exemple, ou bien encore le cymène de la naphthaline, dans les huiles de goudron de houille. Quelques détails sur cette dernière séparation ne me paraissent pas inutiles.

Cymène du goudron de houille. — On avait admis, jusqu'à ces derniers temps, que les huiles volatiles du goudron de houille renfermaient un mélange de divers carbures homologues de la benzine, tels que : le toluène, $C^{14}H^8$; le xylène, $C^{16}H^{10}$; le cumolène, $C^{18}H^{12}$; le cymène, $C^{20}H^{14}$; et l'on avait assigné à ce dernier corps un point d'ébullition voisin de 170° . Mais les travaux récents de MM. Beilstein et Koegler (1) exécutés avec une précision remarquable, ont établi que le carbure volatil vers 166° et contenu dans le goudron de houille était identique avec le cumolène, $C^{18}H^{12}$. Ils n'ont pas réussi à isoler un autre carbure de la même série, à équivalent plus élevé.

Ayant eu occasion de distiller des quantités considérables d'huile de goudron de houille, il m'a semblé cependant qu'il existait dans ces huiles un carbure à point d'ébullition voisin de 180° , carbure que la présence de la naphtaline rendait fort difficile à purifier. Pour l'isoler, j'ai opéré sur 6 litres d'un mélange formé principalement de cumolène et de naphtaline, et j'ai soumis ce mélange à des distillations fractionnées, de façon à éliminer peu à peu tout carbure volatil au-dessous de 172° et au-dessus de 190° .

Le résidu des distillations, qui demeure chaque fois dans la cornue à 190° , se prend en une masse cristalline de naphtaline; mais cette masse cristalline est imprégnée d'un carbure liquide que j'ai pris soin d'égoutter et de réunir aux parties distillées. Bref, après 6 séries de distillations fractionnées, il me restait $3/4$ de litre d'un carbure liquide, volatil entre 175 et 190° . Trois nouvelles séries de distillation ont rapproché ces points entre 178 et 183° ; une certaine quantité de naphtaline cristallisait chaque fois dans les résidus; le produit avait beaucoup diminué pendant ces traitements.

C'est alors que j'ai eu recours à l'acide picrique. J'ai mélangé le liquide hydrocarboné avec une solution tiède et saturée de cet acide dans l'alcool; le mélange a déposé aussitôt une grande quantité de picrate de naphtaline. La liqueur, filtrée et traitée de nouveau par l'acide picrique, a fourni une seconde cristallisation, et il m'est resté une solution alcoolique, renfermant un carbure liquide et un peu de picrate de naphtaline demeuré dissous, laquelle ne précipitait plus par une nouvelle addition d'acide picrique.

Après avoir vérifié que le précipité exprimé, puis décomposé, ne fournissait autre chose que de la naphtaline à peu près pure, j'ai précipité les eaux-mères alcooliques par l'eau ammoniacale. Il s'est sé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxvii, p. 317 et 327 (1866).

paré un carbure liquide, que j'ai rectifié de nouveau. Il a commencé à bouillir à 179°; les trois quarts ont passé jusqu'à 182°, un quart au-delà de ce terme. Ce dernier quart contenait encore un peu de naphthaline, mais la partie volatile vers 180° ne précipitait pas la solution alcoolique d'acide picrique.

Une dernière rectification de ce produit a fourni un carbure volatil presque entièrement entre 179 et 180°. La proportion de ce carbure définitif était d'ailleurs peu considérable, ce qui explique comment il a pu échapper jusqu'ici aux observateurs. Ce carbure offre les propriétés ordinaires des carbures benzéniques; son odeur et ses apparences sont celles du cumolène. Il se combine au potassium, comme le cumolène; en un mot, je le regarde comme représentant le *cymène* $C^{10}H^{14}$. A la vérité, son point d'ébullition (vers 180°) est notablement plus rapproché de celui du cumolène (vers 166°) que ne le sont les points d'ébullition des homologues inférieurs (xylène, 139°; toluène, 111°; benzine, 80°). Mais un tel rapprochement n'est pas sans exemple dans les séries homologues. Je citerai l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ qui bout à 163°, et l'acide valérianique $C^{10}H^{18}O^2$ qui bout à 175°.

On voit par ces faits comment l'acide picrique permet des séparations à peu près impraticables par les autres procédés.

Un cas plus difficile que celui que je viens d'exposer est celui de deux carbures susceptibles de s'unir tous deux à l'acide picrique, comme le rétène et l'anthracène, par exemple, ou bien encore comme l'anthracène et ses homologues. Même dans cette circonstance, on obtient des résultats utiles, en procédant par précipitations ou plutôt par cristallisations successives. On dissout tout d'abord la totalité des carbures dans une solution alcoolique contenant un excès d'acide picrique, sur la proportion nécessaire pour s'unir à tous les carbures, et on sépare les dépôts qui se forment successivement pendant le refroidissement. Les eaux-mères, concentrées avec ménagement, fournissent de nouvelles cristallisations.

En procédant ainsi, j'ai pu séparer le picrate d'anthracène, précipité d'abord, du picrate de rétène, qui se précipite ensuite et qui demeure dissous de préférence dans l'eau-mère. Les précipités successifs sont d'autant plus faciles à discerner dans ce cas, qu'ils présentent une teinte différente, le picrate d'anthracène étant rouge et le picrate de rétène orangé. Je viens de dire dans quel ordre j'avais observé les précipités de rétène et d'anthracène : cet ordre s'applique au cas où l'anthracène domine. Si c'était le rétène, l'ordre des premiers préci-

pités pourrait changer, mais le picrate de rétène finirait toujours par se trouver dans les dernières eaux-mères. Dans tous les cas, chaque précipité doit être repris par l'ammoniaque, pour mettre à nu le carbure, et ce dernier soumis à de nouvelles purifications.

L'anthracène, mélangé avec ses homologues, fournit également des précipités picriques renfermant des carbures de fusibilité et de volatilité inégales.

Je signalerai encore, comme une application des mêmes notions, l'analyse par l'acide picrique des parties les plus volatiles contenues dans l'anthracène brut du goudron de houille. Ces portions sont un mélange d'anthracène et d'un carbure volatil vers 260° et dont j'ai déjà parlé. En les traitant par l'acide picrique, le picrate d'anthracène s'est précipité d'abord, tandis que le composé de l'autre carbure ne s'est séparé que pendant l'évaporation des eaux-mères.

Sur le chrysène et sur l'anthracène, par M. BERTHELOT.

Les noms de *pyrène* et de *chrysène* ont été donnés par Laurent à deux carbures solides, extraits de la partie la moins volatile du goudron de houille.

Aucun de ces deux produits, préparés conformément aux indications de Laurent, c'est-à-dire séparés simplement par l'action de l'éther, qui dissout le premier en laissant le second, ne peut être regardé comme une substance strictement définie.

Cependant le pyrène, après avoir été purifié plus complètement, paraît devoir être identifié avec l'*anthracène*, carbure retiré du goudron de houille, et étudié il y a quelques années par M. Fritzsche(1) et par M. Anderson (2). La *paranaphtaline* de M. Dumas viendrait également se confondre avec l'anthracène, à moins qu'elle n'en représente un homologue, comme il sera dit tout à l'heure.

La nature du chrysène est plus équivoque. En effet, le produit, préparé d'après les indications de Laurent, renferme, comme je m'en suis assuré, une très-grande quantité d'anthracène. Depuis, on a réuni sous ce même nom de *chrysène* (Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. VII, p. 473) divers carbures obtenus vers la fin de la distillation de certains produits pyrogénés et qui ne sont pas non plus parfaitement définis, soit par leurs propriétés, soit par leur origine. Plusieurs carbures distincts, soit isomères, soit de composition voisine, ont été évidem-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 243 (1859).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 294 (1862).

ment confondus sous une même dénomination. La formule $C^{24}H^8$, attribuée à ces carbures, paraîtra également beaucoup trop faible, si l'on tient compte de l'élévation de leur point d'ébullition, très-supérieur à celui du mercure. C'est pourquoi je propose de réserver le nom de chrysène au carbure dérivé de la benzine et décrit dans ce recueil (Nouvelle série, tome vi, p. 276) (1); carbure dont l'origine est complètement déterminée, qu'il est facile de reproduire à volonté, enfin dont la formule $C^{36}H^{12}$ est fixée par l'étude de sa formation et surtout de ses métamorphoses (2). Je vais d'ailleurs établir tout à l'heure que ce même carbure est contenu dans l'anthracène brut du goudron de houille.

En effet, la constitution de l'anthracène brut, c'est-à-dire de la partie solide qui passe après la naphthaline, dans la distillation du goudron de houille, est des plus compliquée. A côté de l'anthracène, qui en forme la partie principale, j'y ai rencontré divers autres carbures : les uns plus volatils et les autres plus fixes, comme il résulte des observations suivantes.

Les résultats que je vais présenter ont été obtenus avec quelques kilos d'anthracène brut, sec et pulvérulent, que M. Audouin, ingénieur, chef des travaux chimiques de la Compagnie parisienne du gaz, a bien voulu faire préparer à mon intention. J'ai également examiné les produits de distillation du brai sec.

1° *Anthracène proprement dit*, $C^{28}H^{10}$. — C'est le carbure de M. Anderson. Il est facile de l'obtenir pur, en distillant l'anthracène brut, rejetant les premières et les dernières parties, et faisant cristalliser la partie moyenne, soit dans l'alcool, soit dans les huiles de houille volatiles entre 100 et 120°. Préparé par ce procédé, l'anthracène se présente sous la forme de petites lamelles cristallines, blanches et brillantes, d'un aspect légèrement micacé. Sous le microscope, il est difficile de reconnaître une forme définie à ces cristaux, leur aspect étant généralement celui de lamelles plissées et irrégulières, ou bien encore celui de polygones curvilignes à cinq ou six côtés inégaux. Cependant, en laissant refroidir, sous le foyer du microscope, une solution alcoolique d'anthracène saturée à chaud, j'ai vu plusieurs fois se former des lames rhomboïdales presque carrées; mais elles se déforment presque aussitôt, en s'accroissant irrégulièrement sur les côtés, par les progrès du refroidissement.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 457.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 836 et 998 (1866).

On n'observe les apparences précédentes que lorsque l'anthracène est pur et les solutions alcooliques assez étendues pour ne déposer des cristaux que lentement. Pour peu que le carbure soit impur, ou que sa solution soit trop concentrée, il se précipite sous la forme de petits grains blanchâtres, dont le microscope fait cependant reconnaître la structure lamelleuse.

La même remarque s'applique à la sublimation de l'anthracène. Quand cette sublimation s'opère lentement et dans un courant gazeux faible, elle donne lieu à des lames cristallines transparentes, excessivement minces, et contournées sur les bords, ne présentant aucune forme déterminable; ces lamelles ont quelque analogie avec celles de la naphthaline, quoique plus petites et surtout moins régulières. Mais si la sublimation de l'anthracène est rapide, il passe subitement à l'état solide et se précipite sous la forme de poudre et de flocons légers, qui sont entraînés au loin dans les courants gazeux; quelques-uns demeurent en suspension et flottent quelque temps dans l'atmosphère du laboratoire, en irritant les yeux et la gorge des personnes qui y travaillent.

L'anthracène, en effet, possède une odeur désagréable et irritante, et dont le caractère singulièrement prononcé a quelque chose de surprenant, en raison du point d'ébullition élevé de ce carbure. Il s'évapore si aisément, lorsqu'il est chauffé, que la fusion de quelques dizaines de grammes d'anthracène dans une capsule est une opération pénible.

Parfaitement pur, il est incolore; mais il retient opiniâtement des traces de matières jaunes, qui communiquent souvent à ses solutions une fluorescence verdâtre, analogue à celle des sels d'urane.

L'anthracène bout entre 320 et 330°, il fond vers 213°.

La détermination précise de son point de fusion n'est pas sans difficulté. En effet, l'anthracène peut être regardé comme un corps intermédiaire, par ses propriétés physiques, entre les cires et les résines. Une fois fondu, il ne se solidifie plus qu'à une température beaucoup plus basse et variable à la fois, avec les conditions de la fusion, c'est-à-dire selon que le corps fondu a été plus ou moins surchauffé; et avec les conditions du refroidissement, c'est-à-dire selon que le corps fondu a été refroidi plus ou moins brusquement. Contrairement à ce qui arrive pour la plupart des corps, au moment de la solidification, la température d'un thermomètre plongé dans l'anthracène fondu ne remonte pas toujours au même point.

Lorsqu'on a fondu l'anthracène une première fois, la température

à laquelle ce corps fond pour la deuxième fois dépend des diverses conditions que je viens de signaler; elle dépend aussi de la température plus ou moins éloignée du point de fusion à laquelle le carbure, une fois solide, a été ramené, et enfin du temps qui s'est écoulé depuis cette première fusion.

Toutes ces conditions influent, en effet, sur l'arrangement des particules de l'anthracène solide, lequel paraît être susceptible d'un nombre illimité d'états d'équilibre transitoire, comme la plupart des corps cireux et surtout résineux. Pour passer de chacun de ces états à celui du corps fondu et complètement liquide, il faut dépenser un travail différent, ce que l'on exprimait autrefois en disant que la chaleur latente de fusion varie; le corps ne prend pas, d'ailleurs, un état définitif, dès qu'il est fondu, et à la façon de l'eau; mais il acquiert un semblable état seulement lorsque le liquide est porté à une température beaucoup plus haute.

En raison de ces circonstances, le point de fusion normal de l'anthracène est difficile à préciser; j'adopte cependant le chiffre 213°, donné par M. Anderson, comme voisin de la réalité.

Joignons aux caractères précédents la faible solubilité de l'anthracène dans l'alcool et dans la plupart des dissolvants, à la température ordinaire, et la formation du picrate d'anthracène, décrit précédemment (p. 33), nous aurons énuméré les principaux caractères que l'on peut constater sur ce carbure, sans lui faire éprouver d'altération chimique définitive.

2. *Homologues probables de l'anthracène : paranaphtaline, rétène, etc.*— Dans la distillation de l'anthracène brut, le point d'ébullition ne demeure pas fixe, mais il s'élève bientôt au-dessus de celui du mercure. Les carbures qui passent alors sont encore formés en grande partie d'anthracène, comme on peut s'en assurer par l'action des dissolvants. Cependant ils renferment d'autres carbures extrêmement analogues, dont la composition n'en diffère pas d'une manière sensible, et qui se concentrent dans les derniers produits.

En fractionnant la distillation par dixièmes, j'ai observé ce qui suit sur la 9^e partie volatile (sans parler du résidu de la cornue, sur lequel je reviendrai tout à l'heure). Je décrirai, d'ailleurs, avec détail mes observations, bien que l'extrême analogie de propriétés et de composition des corps mélangés dans cette circonstance ne permettent pas encore de formuler des conclusions définitives.

Les apparences de la masse étaient les mêmes que celles de l'anthracène pur, ainsi que les apparences des solutions alcooliques et des

combinaisons picriques. Cependant on reconnaît des différences marquées dans la fusion, l'évaporation, la dissolution.

1° *Fusion.* — Le produit brut, soumis à l'action d'une température croissante, a fourni un liquide demi-transparent à 160°; il est fondu complètement à 180°; abandonné au refroidissement, il commence à redevenir opaque vers 145°, mais il n'est entièrement solidifié que vers 130°.

Ces points sont beaucoup plus bas que tous ceux qui ont été observés avec l'anthracène pur; ils sont d'ailleurs mal définis. En effet, la masse soumise à l'action d'une température croissante fond, peu à peu, en se séparant en portions hétérogènes, par une sorte de liquation: le thermomètre peut être agité librement dans un liquide déjà transparent, tandis qu'une autre portion de matière demeure solide et cristalline, et flotte dans ce même liquide sans perdre son aspect, du moins tant que la température n'éprouve pas une nouvelle élévation. Ce fait prouve que les carbures mélangés dont il s'agit n'ont pas la propriété de se dissoudre en toutes proportions, pas plus que les alliages métalliques.

Réciproquement, lorsque la solidification s'opère, elle a lieu par portions successives; d'abord il se dépose des cristaux qui n'augmentent pas, tant que la température ne baisse pas davantage, et qui sont faciles à apercevoir au sein du liquide transparent. Par le progrès du refroidissement, de nouveaux cristaux apparaissent, jusqu'à rendre la masse opaque, sans cependant lui ôter sa fluidité. A une plus basse température, la masse devient pâteuse et le thermomètre commence à s'y mouvoir difficilement. Cependant, même à une température située à 15 ou 20° plus bas, la masse offre encore une certaine mollesse, à la façon d'une pâte semi-fluide, mais déjà concrétée.

En raison de ces phénomènes, la température de fusion du mélange des carbures, dont j'expose en ce moment les propriétés, ne peut pas être définie exactement et par un seul chiffre. En réalité, la fusion et la solidification de ce mélange ont lieu par parties successives et entre deux limites écartées de 50 à 60°.

Les phénomènes que je viens d'exposer indiquent un mélange de diverses substances. Ce mélange peut être démontré plus nettement encore, en opérant par évaporation ou par dissolution.

2° *Evaporation.* — En évaporant le mélange des carbures signalés ci-dessus, avec précaution et sans le faire bouillir, par exemple dans une petite capsule ou sur la boule d'un thermomètre, on observe que le point de fusion de la partie la plus fixe va sans cesse en s'abaissant

et s'éloigne de plus en plus de celui de l'anthracène pur. En un mot, les carbures les moins volatils, qui se trouvent ici mélangés avec l'anthracène, sont plus fusibles que lui.

Ces résultats peuvent être interprétés si l'on se reporte à la formule et au point de fusion attribués autrefois à la paranaphtaline : en effet, M. Dumas représentait ce corps par la formule $C^{30}H^{12}$ (1), et lui attribuait le point de fusion 180° . Cependant il n'est pas très-difficile, par l'emploi de sublimations et de dissolutions réitérées, ce qui est le procédé de M. Dumas, d'amener l'anthracène à fondre vers 210° , c'est-à-dire à une température beaucoup plus élevée. Ceci semble indiquer que le produit étudié par M. Dumas n'était pas l'anthracène véritable.

Or, je suis frappé de cette remarque que le méthylantracène, homologue prochain de l'anthracène, $C^{28}H^{10} + C^2H^2$, possède précisément la même formule que la paranaphtaline ; ce carbure serait, d'ailleurs, un peu moins volatil que l'anthracène pur. Il devrait donc se rencontrer parmi les carbures obtenus à la fin de la distillation de l'anthracène brut ; or, le point de fusion de ces carbures est inférieur à celui de l'anthracène pur, comme je viens de le dire, et se rapproche de celui de la paranaphtaline. Je suis donc porté à croire que M. Dumas a eu entre les mains un produit riche en homologues de l'anthracène et spécialement en méthylantracène. La densité de vapeur qu'il a observée, 6,74, s'accorde avec cette supposition (2) ; d'ailleurs, la composition centésimale des divers homologues de l'anthracène est trop voisine pour que l'analyse puisse à elle seule fournir un résultat bien décisif.

En effet, voici les compositions correspondantes à ces formules :

Anthracène $C^{28}H^{10}$.	Méthylantracène $C^{30}H^{12}$.	Diméthylantracène $C^{32}H^{14}$.
C = 94,4	C = 93,7	C = 93,2
H = 5,6	H = 6,3	H = 6,8

J'admets donc comme probable que le méthylantracène, premier homologue de l'anthracène, possède un point de fusion moins élevé. Cette opinion peut être fortifiée par d'autres faits : ainsi je citerai à l'appui le point de fusion du rétène. Le rétène répond à la formule



c'est celle du tétraméthylantracène, quatrième homologue supérieur de l'anthracène. Le rétène fournit d'ailleurs une grande quantité d'an-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e sér., t. L, p. 189 (1832).

(2) $C^{28}H^{10}$ répond à 6,1 ; $C^{30}H^{12}$ à 6,7.

thracène sous l'influence d'une température rouge, comme je l'ai observé, et comme il convient à un homologue supérieur. Or, le rétène fond à 95°. Entre l'anthracène et le rétène, qui diffèrent par $4C^2H^2$, la différence des points de fusion est donc égale à 110°, dont le quart, correspondant à une seule fois C^2H^2 , est 22°. On calculerait donc par cette voie un point de fusion voisin de 190° pour le méthylantracène; or la paranaphtaline est signalée comme fusible à 180°.

Je reviendrai tout à l'heure sur ces relations, en parlant de l'action des dissolvants. Quant à présent, je dois encore citer quelques faits, observés sur l'évaporation des mélanges de rétène et d'anthracène.

En effet, comme contrôle des résultats obtenus avec les dernières parties volatiles de l'anthracène brut, j'ai fait un mélange à parties égales d'anthracène pur et de rétène, et je l'ai soumis à l'évaporation, dans les mêmes conditions que ci-dessus. L'anthracène s'est séparé le premier, conformément à mes prévisions. Le point de fusion était d'abord de 140° environ; il est tombé successivement à 130°, à 115°, enfin à 100°, ce qui est presque le point de fusion du rétène pur.

3° *Dissolution.* — Pour soumettre à un examen plus approfondi les opinions précédentes, j'ai traité par les dissolvants la masse formée par la partie distillée, extraite de l'anthracène brut.

Le premier dépôt formé dans la solution alcoolique, celui qui se sépare sur le filtre pendant la filtration de la liqueur bouillante, est cristallisé en jolies écailles, brillantes et légères: il fond à 190°.

Le second dépôt, formé dans le vase à précipité, par suite du refroidissement, est constitué par des lamelles analogues. Il fond à 187° et se solidifie à 180°. Son aspect est celui de l'anthracène. Il fournit un picrate en aiguilles rouges.

Le troisième dépôt, obtenu par la concentration de l'eau-mère, fond vers 145° et se solidifie à 140°; il fournit également un picrate rouge.

Enfin le dernier produit, obtenu en évaporant à sec la dernière eau-mère, présente une consistance pâteuse: c'est un mélange d'une huile lourde avec un carbure cristallin; bouilli avec une solution alcoolique d'acide picrique, saturée à froid, il laisse déposer trois espèces de cristaux des aiguilles rouges, des aiguilles orangées, enfin des houppes semblables au picrate de chrysène.

L'aspect de ces dépôts successifs, formés dans une solution alcoolique du mélange de carbures, est de plus en plus cristallin et micacé, sans cependant qu'aucun d'eux se rapproche encore des belles et larges lames du rétène.

On voit, par ces observations, que le point de fusion des portions les

plus solubles dans l'alcool va en s'abaissant sans cesse, conformément aux calculs ci-dessus, et comme si ces parties plus solubles représentaient les homologues successifs de l'anthracène. L'aspect des corps eux-mêmes devient de plus en plus cristallin, et se rapproche par là du rétène; enfin le dernier produit fournit déjà un picrate orangé, dont la teinte se rapproche également du rétène. Cependant, je n'ai pu réussir jusqu'ici à extraire le rétène lui-même de l'anthracène brut, bien que la présence du rétène dans ce produit me paraisse probable. Mais il s'y rencontre probablement en trop petite quantité, n'étant pas stable à la température rouge, à l'état isolé. D'ailleurs l'étude de ces derniers produits montre que le point de fusion se relève et que la solubilité diminue lorsqu'on arrive au chrysène et au benzérythrène.

Je viens de signaler la fusibilité croissante des carbures les plus solubles dans l'alcool, et je l'ai rapprochée de celle du rétène : il me reste à chercher, comme contrôle, si le rétène est plus soluble dans l'alcool que l'anthracène. A cet effet, j'ai mélangé par fusion 4 parties d'anthracène et 1 partie de rétène, et j'ai traité le tout par l'alcool. La masse primitive fondait vers 170°. L'anthracène s'est concentré tout d'abord dans les premiers cristaux déposés; la partie demeurée dissoute fondait dès 130°; par une suite de dissolutions et de cristallisations, j'ai pu éliminer l'anthracène, moins soluble, et faire reparaitre le rétène, sans grande difficulté et avec sa belle cristallisation et son point de fusion.

Non-seulement le rétène est plus soluble dans l'alcool que l'anthracène; mais la même relation existe, comme il a été dit (p. 42), entre la solubilité des picrates de ces deux carbures.

Ainsi, en passant de l'anthracène



au rétène



la solubilité dans l'alcool, la fusibilité et la tendance à la cristallisation augmentent, tandis que le nombre d'équivalents de carbone vont également en croissant. La même progression semble caractériser les homologues de l'anthracène, d'après ce qui a été rappelé de la paranaphtaline.

Ce sont là des faits d'autant plus remarquables qu'ils semblent en opposition avec la plupart des observations relatives à la variation progressive des propriétés physiques dans les séries homologues. On sait, en effet, que dans une même série, celle des acides gras à

équivalent élevé, par exemple, la fusibilité et la solubilité dans l'alcool diminuent à mesure que l'équivalent s'élève; en même temps la tendance à la cristallisation décroît, le corps se rapprochant de plus en plus de l'état cireux. Au contraire, dans la série de l'anthracène, nous observons une relation opposée.

Cette anomalie est due sans doute à l'accroissement rapide de la proportion centésimale de l'hydrogène dans les premiers homologues de l'anthracène. En effet, l'anthracène renferme seulement 5,6 p. % d'hydrogène; le méthylanthracène 6,3; le tétraméthylanthracène (rétène) 7,7. En d'autres termes, les homologues de l'anthracène, et spécialement le rétène, peuvent être regardés comme formés par l'association de deux carbures dont l'un est l'anthracène et l'autre un carbure de la formule $C^{2n}H^{2n}$. Les propriétés physiques du rétène sont en quelque sorte la moyenne de celle de ses deux composants. Voilà pourquoi il s'éloigne de l'état résineux, propre à l'anthracène, pour se rapprocher de l'état des carbures $C^{2n}H^{2n}$, analogues à la paraffine. L'accroissement de la fusibilité et de la solubilité est la conséquence de ce changement dans la constitution chimique et physique du carbure.

Quoi qu'il en soit de ces rapprochements et de ces déductions, je vais maintenant dire quelques mots des parties les plus volatiles et aussi des parties les moins volatiles fournies par l'anthracène brut.

4. — *Carbure volatil vers 260° contenu dans l'anthracène brut.* — J'ai isolé ce carbure en distillant l'anthracène brut et en recueillant séparément les produits volatils au-dessous de 320° d'abord; j'ai redistillé ces produits et j'ai recueilli ce qui passe au-dessous de 300°, et ainsi de suite. A chaque distillation, le point initial d'ébullition s'abaisse et le produit devient de plus en plus fusible et volatil. Après six distillations fractionnées, j'ai obtenu un carbure solide et lamelleux, volatil vers 260°. Ce carbure ne pouvait pas cependant être encore regardé comme homogène, car il éprouvait vers 60° un commencement de fusion, laquelle ne devenait complète qu'à 85°.

J'ai obtenu le même corps en rectifiant la naphthaline brute; il se concentre dans les dernières parties, volatiles au-dessus de 220°. La proportion de ce carbure dans le goudron de houille est très-faible, relativement à la naphthaline et à l'anthracène.

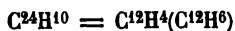
Le carbure dont je parle en ce moment est beaucoup plus cristallin que l'anthracène, et plus soluble dans les dissolvants. La solution alcoolique, faite à chaud, dépose par refroidissement de grandes lamelles polygonales, à côtés courbes et irréguliers. Bouilli avec une solution alcoolique d'acide picrique, il ne fournit pas immédiatement

des cristaux; mais au bout d'un certain temps, on trouve dans la liqueur de belles aiguilles orangées, constituées par le picrate du nouveau carbure. Je n'ai pas eu jusqu'ici assez de matière pour purifier ce corps; mais il ne saurait être confondu avec la naphthaline, carbure plus volatil dont les cristaux sont plus nets, et la combinaison picrique moins soluble et franchement jaune. — Ce n'est pas non plus du phényle, car ce dernier corps est mieux cristallisé et ne fournit pas de composé picrique.

Au contraire, j'incline à identifier le nouveau carbure avec un carbure lamelleux analogue, formé en petite quantité dans la réaction de l'éthylène sur la benzine. Le point d'ébullition, la fusibilité, la solubilité des carbures, l'aspect et le mode de formation de leurs composés picriques sont à peu près les mêmes. Le carbure formé par l'éthylène et la benzine répond probablement à la substitution d'une partie de l'hydrogène de la naphthaline par l'éthylène :



formule qui en ferait un isomère du phényle



mais avec une constitution très-différente. Si je réussis à obtenir ce carbure par la réaction directe de l'éthylène sur la naphthaline, au rouge, comme je l'espère, je serai en mesure de le préparer en quantité suffisante et d'en faire une étude approfondie.

4. — *Chrysène et benzérythrène contenus dans l'anthracène brut.*

J'ai reconnu l'existence de ces carbures, en examinant le dernier produit formé par la distillation de l'anthracène brut et le résidu demeuré dans la cornue. Je les ai retrouvés en plus grande quantité dans les derniers produits de la distillation du brai sec.

Ces produits, mis en ébullition avec une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, laissent déposer par refroidissement plusieurs espèces de cristaux. Indépendamment de grandes aiguilles rouges correspondant à l'anthracène (et à ses homologues), on y aperçoit très-nettement les petites aiguilles jaunes, assemblées en houpes, du picrate de chrysène et quelques granulations en amas bruns, correspondant au picrate de benzérythrène.

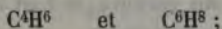
Le picrate de chrysène, formé dans ces conditions, affecte souvent une teinte brun-orangé, beaucoup plus foncée que celle du picrate de chrysène pur et qui tient à un mélange de benzérythrène. On ob-

tient encore une forme spéciale de cristaux que j'ai décrits à la page 36.

Enfin, les carbures orangés qui passent à la fin de la distillation du brai sec ont fourni du picrate de chrysène et du picrate de benzérythrène, cette fois très-abondant.

Nouvelles applications des méthodes de réduction en chimie organique, par M. BERTHELOT.

En 1855 et 1857, j'ai exposé diverses méthodes générales de réduction et de substitution inverse (1), dont l'une des plus nettes était fondée sur l'emploi, imprévu à cette époque, des composés iodés (iodure de phosphore, iodure de potassium en présence de l'eau) comme agents réducteurs. Parmi les applications de cette méthode, je rappellerai la transformation du bromure d'éthylène et de ses homologues en hydrure d'éthylène, C^4H^6 , et en hydrures homologues, c'est-à-dire la fixation de l'hydrogène H^2 sur l'éthylène C^4H^4 , par l'intermédiaire du brome; je rappellerai encore la désoxydation méthodique des alcools polyatomiques, tels que le glycol, $C^4H^6O^4$, et la glycérine $C^6H^8O^6$ (2), et leur transformation régulière dans les carbures correspondants tels que :



j'ai également observé le premier exemple de la métamorphose d'un alcool polyatomique en un alcool monoatomique dérivé (3), par le moyen de l'iodure de phosphore, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique naissant. On sait quels beaux résultats l'emploi de l'acide iodhydrique a fourni depuis, soit à MM. Wanklyn et Erlenmeyer, pour changer la mannite, alcool dont j'avais constaté le caractère hexatomique, en alcool monoatomique, soit à M. De Luynes (4), pour transformer l'érythrite, alcool tétratomique, en un alcool monoatomique. On connaît également les fécondes recherches de M. Lautemann (5) sur l'emploi de ce même acide iodhydrique, pour opérer la réduction des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XLIII, p. 257 (1855), et t. LI, p. 54 (1857).

(2) Même mémoire, p. 58 (1857). — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 438 (1860).

(3) Même ouvrage, t. I, p. 438 (1860). — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XLIII, p. 257 (1855).

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. II, p. 389 (1864).

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 217 (1860).

acides organiques à fonction mixte (1), tels que l'acide lactique $C^3H^6O^3$, en acides moins oxygénés à fonction simple tels que l'acide propionique $C^3H^6O^4$.

En réfléchissant sur cet ensemble de travaux, j'ai été conduit à perfectionner, à simplifier mes premières méthodes et à leur donner une généralisation inattendue : ce sont ces nouveaux résultats que je vais exposer. Je traiterai successivement des composés iodés, bromés, chlorés : des carbures, des alcools, des éthers, des aldéhydes, des acides ; enfin je terminerai par quelques considérations sur le mécanisme de l'action réductrice exercée par l'acide iodhydrique.

I. — Composés iodés, bromés, chlorés.

Rappelons d'abord le point de départ. La transformation du bromure d'éthylène en hydrure d'éthylène s'effectue de la manière la plus nette en chauffant le bromure d'éthylène avec de l'eau et de l'iodure de potassium, à 275° , pendant 10 heures, dans un tube scellé à la lampe. Cette réaction se ramène à celle de l'iodure d'éthylène sur l'eau, laquelle donne lieu à la formation de l'hydrure d'éthylène dans des conditions identiques. L'hydrogène nécessaire à la réaction est emprunté aux éléments de l'eau, dont l'oxygène brûle en même temps une partie du carbure ; le tout répond à l'équation suivante que j'ai vérifiée par expérience :



La décomposition de l'eau est produite ici sous l'influence simultanée de l'iode (2) et du carbure d'hydrogène ; elle ne peut guère s'expliquer sans admettre une formation, au moins momentanée, d'acide iodhydrique. Cette conjecture m'a conduit à essayer l'action directe de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'éthylène.

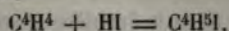
1. J'ai introduit une solution aqueuse très-concentrée (densité = 1,9) d'acide iodhydrique avec de l'iodure d'éthylène dans un tube de verre que j'ai scellé. A 100° , on n'observe d'autre réaction que la décomposition connue d'une partie de l'iodure d'éthylène en iode et éthylène :



(1) Sur la théorie générale des fonctions mixtes, qui dérivent des alcools polyatomiques, voir ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 25, 149 et 163, et mes *Leçons sur les principes sucrés faites devant la Société chimique de Paris en 1862*, p. 224, 227 et 231.

(2) L'iode et l'eau, à 275° , dans les mêmes conditions que ci-dessus, ne donnent lieu à aucune réaction. Il faut donc faire intervenir dans l'explication un jeu d'affi-

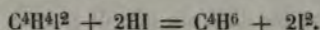
Si l'expérience dure quelques heures, il se forme en même temps une trace d'éther iodhydrique,



par suite de l'union du carbure avec l'hydracide.

A 200°, il y a formation d'éther iodhydrique et dépôt d'iode.

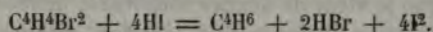
Ce n'est qu'en portant la température à 275° que l'on observe la réaction attendue. Dans ces conditions, qui sont les mêmes que celles de la réaction de l'iodure d'éthylène sur l'eau, l'acide iodhydrique cède à l'iodure d'éthylène la quantité d'hydrogène nécessaire pour le changer en hydrure d'éthylène :



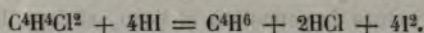
L'hydrure d'éthylène, produit dans cette réaction, est complètement exempt d'éthylène ou d'acide carbonique.

J'ai cherché à généraliser cette réaction. Elle s'applique également et avec la même netteté au bromure d'éthylène et au chlorure d'éthylène.

2. Le bromure d'éthylène, en effet, chauffé avec l'acide iodhydrique, à 275°, se change en hydrure d'éthylène :

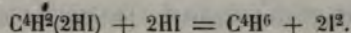


3. De même le chlorure d'éthylène fournit de l'hydrure d'éthylène :



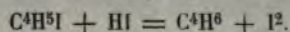
Il est bien entendu que ces réactions exigent le concours d'un grand excès d'acide iodhydrique, lequel dissout l'iode mis à nu par la réaction.

4. L'action réductrice de l'acide iodhydrique ne s'étend pas seulement à l'iodure d'éthylène et à ses homologues; elle s'applique aussi aux combinaisons iodhydriques proprement dites. Ainsi le diiodhydrate d'acétylène, chauffé à 275° avec l'acide iodhydrique, est transformé en hydrure d'éthylène :



Il se comporte donc exactement comme son isomère, l'iodure d'éthylène.

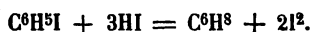
5. L'éther iodhydrique est également réduit et changé en hydrure d'éthylène, à 275°, par l'acide iodhydrique :



ités complexes, analogue à celui qui se manifeste dans la formation du chlorure de silicium par la réaction du chlore sur un mélange de charbon et de silice.

Cette dernière réaction pouvait être prévue, d'après les détails que j'ai donnés plus haut sur celle de l'acide iodhydrique et de l'iodure d'éthylène. En effet, dans la dernière réaction on observe, comme je l'ai dit, la formation intermédiaire de l'éther iodhydrique, lequel ne se retrouve plus dans le produit final.

6. L'éther allyli-iodhydrique se comporte d'une manière analogue à l'éther iodhydrique ordinaire : chauffé à 275° avec l'acide iodhydrique, il se transforme en hydrure de propylène :



L'hydrure de propylène renferme un sixième environ d'hydrogène. On peut isoler le carbure dans un état de pureté plus complète, en agitant le mélange gazeux avec son volume d'alcool absolu, préalablement bouilli, lequel dissout le carbure de préférence ; puis on soumet l'alcool à l'ébullition. On peut encore ajouter à l'alcool saturé par le gaz son volume d'eau bouillie, ce qui dégage environ la moitié du carbure dissous. Dans tous les cas, on sépare celui-ci du liquide, qu'il surnage, à l'aide de la pipette Doyère, et on le débarrasse des vapeurs d'alcool au moyen d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

La réaction que je viens de décrire constitue la méthode la plus expéditive pour préparer l'hydrure de propylène, carbure gazeux que j'ai découvert pour la première fois dans la réaction du bromure de propylène sur l'iodure de potassium et l'eau, et dans la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'acétone.

7. Enfin l'action réductrice de l'acide iodhydrique s'exerce même sur les composés perchlorurés. Ainsi le sesquichlorure de carbone (chlorure d'éthylène perchloré), composé que je n'avais pu jusqu'ici changer par voie humide en hydrure correspondant, le sesquichlorure de carbone, dis-je, chauffé à 275° avec l'acide iodhydrique, donne naissance à une certaine quantité d'hydrure d'éthylène :



c'est l'une des substitutions inverses les plus profondes que l'on puisse observer.

Les résultats que je viens d'exposer ne s'appliquent pas seulement aux composés chlorurés, bromurés, iodurés ; il est facile de voir qu'ils s'appliquent également, et d'une manière immédiate, aux carbures, aux alcools et aux autres séries de composés organiques.

II. — Carbures d'hydrogène.

En effet, tout carbure d'hydrogène capable de s'unir directement

avec l'acide iodhydrique, c'est-à-dire tout carbure éthylénique $C^{2n}H^{2n}$, acétylénique $C^{2n}H^{2n-2}$, etc., est susceptible d'être changé dans un hydrure correspondant par la réaction que je viens d'exposer. Mis en présence d'un grand excès d'acide iodhydrique, tout carbure de ce genre se change d'abord, comme je l'ai démontré, dans un iodhydrate, sur lequel s'exercera ensuite l'action réductrice de l'acide iodhydrique.

Aussi, dans les réductions opérées par l'acide iodhydrique, à 275° , n'observe-t-on jamais ni carbure absorbable par le brome, ni vapeur iodée, bromée ou chlorée : ce qui simplifie singulièrement les analyses. Les carbures forméniques sont les seuls composés hydrocarburés qui prennent naissance lorsqu'on traite par l'acide iodhydrique les dérivés des alcools ou des acides gras.

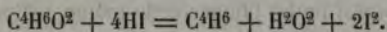
Les carbures de la série aromatique, soumis à l'action de l'acide iodhydrique, se comportent tout autrement. Mais je réserve les résultats de cette étude, ainsi que tout ce qui concerne la série aromatique, pour une prochaine communication.

III. — Alcools.

La méthode de réduction que je viens de développer s'applique évidemment aux alcools. Il est clair que l'acide iodhydrique les changera d'abord en éthers, ultérieurement réductibles par l'excès de l'hydride.

Le résultat des expériences est donc facile à prévoir. Cependant j'ai cru devoir le vérifier.

1. L'alcool ordinaire, type des alcools monoatomiques, étant chauffé à 275° avec une solution très-concentrée d'acide iodhydrique (densité = 1,9), a fourni, en effet, de l'hydrure d'éthylène; la relation entre l'alcool et le produit final de la réaction peut donc être représentée par l'équation suivante :

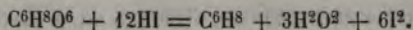


Mais il y a, dans l'intervalle, formation momentanée d'éther iodhydrique.

2. J'ai opéré alors sur un alcool polyatomique, la glycérine,



Elle a fourni de l'hydrure de propylène, mêlé avec un quart environ d'hydrogène (provenant de l'acide iodhydrique se décomposant séparément). La formation de l'hydrure de propylène répond à l'équation définitive :



Il y a d'ailleurs formation intermédiaire d'éthers iodhydriques qui disparaissent complètement à la fin de l'expérience.

Tous ces résultats sont d'une extrême netteté, et ce ne sont pas des réactions secondaires ou accessoires; mais elles représentent la transformation intégrale des corps mis en expérience toutes les fois que ces corps, pris isolément, ne sont pas détruits par la chaleur à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour provoquer la réduction totale par l'acide iodhydrique. L'alcool, la glycérine, les éthers iodhydriques, les composés chlorés et bromés dont j'ai parlé jusqu'à présent sont dans ce cas; ils se changent complètement en carbures gazeux correspondants. Aussi est-il nécessaire d'opérer sur des poids très-limités de matière, si l'on veut éviter les explosions et les accidents. 4 à 5 décigrammes de matière, tel est le poids qu'il convient de ne pas dépasser lorsqu'on opère sur un corps oxygéné.

Le volume de l'acide iodhydrique correspondant doit s'élever à 6 ou 8 centimètres cubes (12 à 15 grammes); la tension de cet acide à 275° est énorme, ce qui exige l'emploi de tubes de verre très-résistants.

Mais revenons à l'exposé des réactions.

IV. — *Ethers.*

La réaction de l'acide iodhydrique sur les éthers se ramène à la réaction du même acide sur les composants prochains de ces éthers.

En effet, les éthers dérivés des oxacides, par exemple, sont d'abord décomposés par l'hydracide avec régénération de l'oxacide et d'un éther iodhydrique correspondant à l'alcool. Ceci résulte de mes anciennes expériences relatives à la décompositions des éthers par l'acide chlorhydrique (1), et des expériences récentes de M. Gal sur la même décomposition opérée par l'acide bromhydrique. Or, j'ai défini plus haut l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur les éthers iodhydriques, et j'exposerai tout à l'heure cette même action sur les acides organiques.

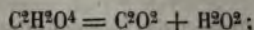
Cependant, comme exemple d'une transformation d'éther dans laquelle les décompositions propres de l'acide et de l'alcool peuvent être aisément discernées, je citerai le fait suivant :

L'éther méthylformique, $C^2H^2(C^2H^2O^4)$, traité par l'acide iodhydrique, se décompose avec production d'oxyde de carbone et de formène :

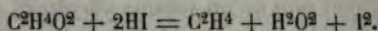


(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XII, p. 444 (1854).

L'oxyde de carbone répond à la décomposition isolée de l'acide formique :



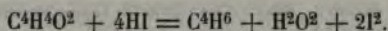
et le formène à la réduction de l'éther méthyliodhydrique, c'est-à-dire de l'alcool méthylique :



V. — Aldéhydes.

Les aldéhydes fournissent des résultats intéressants. J'ai opéré sur l'aldéhyde ordinaire, correspondant à un alcool normal, et sur l'acétone ou aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation (1).

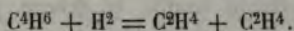
1. L'aldéhyde ordinaire a fourni de l'hydrure d'éthylène, mélangé avec de l'hydrogène, et probablement avec une certaine quantité de gaz des marais. La formation de l'hydrure d'éthylène, gaz principal, répond à l'équation suivante :



Ce carbure peut être isolé à peu près pur, en agitant le mélange avec son volume d'alcool absolu bouilli, puis en dégageant par ébullition le gaz ainsi dissous.

Quant à la partie non dissoute, elle renferme encore de l'hydrure d'éthylène, dont un nouveau traitement alcoolique pourrait extraire une portion ; elle contient également de l'hydrogène. Mais les nombres que j'ai obtenus pour les coefficients de solubilité de ce résidu me paraissent établir l'existence du formène. On sait que l'analyse eudiométrique seule ne décide rien quant à la nature qualitative de semblables mélanges.

Le formène résulte ici soit d'une réaction secondaire, exercée aux dépens de l'aldéhyde, soit du dédoublement de l'hydrure d'éthylène, à l'état naissant, avec régénération des deux molécules forméniques dont il dérive :



Voici quelques indications relativement à la solubilité dans l'alcool absolu des divers carbures forméniques. L'alcool absolu dissout

Un demi-volume de formène, C^2H^4 ;

Un volume et demi environ d'hydrure d'éthylène, C^4H^6 ;

Six volumes environ d'hydrure de propylène, C^6H^8 ;

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 482 (1864).

Enfin, dix ou quinze volumes, ou même davantage, suivant la température, d'hydrure de butylène, C^4H^{10} .

Il résulte de ces chiffres et des lois connues de la solubilité gazeuse :

1° Qu'un gaz traité à deux reprises successives par son volume d'alcool absolu ne contient plus qu'un volume d'hydrure de butylène inférieur au centième de la proportion de ce carbure dans le gaz primitif ;

2° Qu'un gaz traité à trois reprises successives par son volume d'alcool absolu ne contient plus qu'un volume d'hydrure de propylène inférieur au deux-centième de la proportion de ce carbure dans le gaz primitif ;

3° Qu'un gaz traité à quatre reprises successives par son volume d'alcool absolu ne contient plus qu'un volume d'hydrure d'éthylène voisin du quarantième de la proportion de ce carbure dans le gaz primitif.

Mais il contient encore, après ces quatre traitements, le cinquième de la proportion de formène contenue dans le gaz primitif.

Ce sont là des données qui peuvent être utiles dans un grand nombre de circonstances, bien que les mélanges, renfermant plusieurs carbures forméniques, offrent des difficultés extrêmes à l'analyse, toutes les fois que l'un des carbures n'est pas assez prédominant pour pouvoir être isolé à peu près pur à l'aide d'un dissolvant.

Mais je reviens à la réduction des aldéhydes.

2. L'acétone, traitée par l'acide iodhydrique, fournit de l'hydrure de propylène :



C'est une nouvelle preuve, après tant d'autres, pour établir que l'acétone appartient à la série propylique.

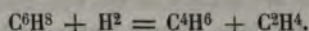
L'hydrure de propylène, formé dans cette réaction, peut être isolé, dans un état très-voisin de la pureté complète, en agitant le gaz avec son volume d'alcool absolu bouilli, en faisant passer le dissolvant dans une fiole, à l'abri du contact de tout gaz étranger, puis en portant le liquide à l'ébullition. On recueille le gaz qui se dégage et on laisse passer dans l'éprouvette une petite quantité d'alcool, lequel redissout de préférence l'hydrure de propylène. On décante cette dernière couche liquide, à l'aide de la pipette Doyère, et on la mélange avec son volume d'eau bouillie : l'hydrure de propylène, moins soluble dans un mélange d'eau et d'alcool que dans l'alcool absolu, se dégage et l'on peut vérifier toutes ses propriétés fondamentales.

Les détails que je viens de donner montrent que l'hydrure de propylène, formé aux dépens de l'acétone, n'est pas pur, pas plus que l'hydrure d'éthylène formé aux dépens de l'aldéhyde.

Non-seulement il contient de l'hydrogène (produit par la décomposition spontanée de l'hydracide), mais aussi certains carbures forméniques moins solubles dans l'alcool que l'hydrure de propylène, comme l'indique la série des coefficients de solubilité obtenus par l'étude d'un semblable mélange.

Sans entrer ici dans les détails, il me suffira de dire que le mélange gazeux fourni par l'acétone renferme certainement de l'hydrure d'éthylène et probablement du formène; on voit que c'est l'un des cas les plus difficiles de l'analyse.

Je suis porté à attribuer la formation de ces deux carbures secondaires à un dédoublement de l'hydrure de propylène naissant :



Je poursuis en ce moment l'étude de cette réaction secondaire, qui semble représenter un dédoublement d'une grande importance théorique.

D'après les faits que je viens d'exposer, et en se bornant à la réaction principale, on voit que les aldéhydes se comportent à l'égard de l'acide iodhydrique comme les alcools et donnent naissance aux mêmes carbures. Ce fait n'a rien de surprenant, si l'on observe que les aldéhydes peuvent être changés en alcools par une simple addition d'hydrogène, et que l'acide iodhydrique se comporte comme un très-puissant agent d'hydrogénation.

VI. — *Acides.*

L'action de l'acide iodhydrique sur les acides organiques est la plus remarquable de toutes. On sait, par les expériences de M. Lautemann, que les acides à fonction mixte, c'est-à-dire qui participent à la fois des propriétés des alcools et de celles des acides proprement dits, sont désoxydés partiellement par l'acide iodhydrique, privés du caractère alcoolique et ramenés à l'état d'acides proprement dits. Mais jusqu'ici personne ne paraît avoir soupçonné que l'action réductrice de l'acide iodhydrique pût s'étendre plus loin : c'est cependant ce que je vais établir.

Les acides organiques, tant monobasiques que bibasiques, sont ramenés par l'acide iodhydrique à l'état de carbures forméniques conte-

nant la même quantité de carbone pourvu qu'ils soient suffisamment stables pour résister à la température de 275° (1).

Je commence par les *acides monobasiques* :

1. L'acide acétique, chauffé à 275° avec une solution saturée d'acide iodhydrique (2), est changé en hydrure d'éthylène :



L'hydrure d'éthylène est mêlé avec une très-petite quantité d'hydrogène (provenant de l'hydracide); mais il ne contient aucun autre carbure.

Le volume de l'hydrure d'éthylène formé répond d'ailleurs à une transformation intégrale de l'acide acétique; car 3 décigrammes d'acide ont fourni plus de 150 centimètres cubes d'hydrure d'éthylène.

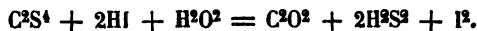
2. L'acide butyrique se comporte exactement de la même manière. Un demi-gramme de cet acide a fourni une centaine de centimètres cubes d'hydrure de butylène, exempt d'autre carbure, mais mêlé avec un dixième d'hydrogène; il restait d'ailleurs dans le tube quelques gouttelettes liquides du même carbure, lesquelles se sont vaporisées rapidement par la chaleur de la main. Ces détails montrent que la transformation de l'acide en carbure est intégrale.

La réaction répond à la formule suivante :



3. L'acide formique, premier terme de la série, ne présente pas une stabilité suffisante pour pouvoir être porté à la température de la réaction normale. Chauffé en tube scellé, à 275°, avec l'acide iodhydrique, il est détruit avec formation d'eau et d'oxyde de carbone; ces gaz sont exempts de formène, mais mélangés d'hydrogène, provenant de la décomposition spontanée de l'hydracide.

4. L'oxyde de carbone et l'acide carbonique n'éprouvent pas davantage de réaction, de la part de l'acide iodhydrique, à 275°. Au contraire, le sulfure de carbone est détruit avec formation d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone :



Ces gaz sont mélangés d'hydrogène, mais exempts de formène.

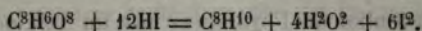
5. J'arrive aux acides bibasiques. J'ai pris comme type l'acide suc-

(1) Je ne parle ici que des acides gras proprement dits, comptant revenir sur les acides aromatiques.

(2) 3 décigrammes d'acide pour 8 centimètres cubes de solution.

cinique, le premier acide à 8 équivalents d'oxygène qui présente une stabilité convenable pour résister à 275°.

L'acide succinique, chauffé à 275° avec l'acide iodhydrique, se change, comme l'acide butyrique, en hydrure de butylène :



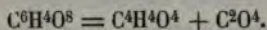
Le gaz était mêlé seulement avec un sixième d'hydrogène.

6. L'acide oxalique ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^8$) n'a donné lieu à aucune réaction spéciale, comme on pouvait le prévoir en raison de son instabilité. Il a fourni seulement de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone mêlés d'hydrogène, mais exempts de carbure.

7. A défaut de l'acide malonique, $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^8$, dont je ne possédais pas un échantillon suffisant, j'ai opéré sur l'acide tartronique,



à l'aide d'un échantillon que M. Dessaignes, l'auteur de la découverte de ces curieux acides, avait bien voulu me donner il y a quelques années. L'emploi de l'acide tartronique équivaut, d'ailleurs, dans le cas présent, à celui de l'acide malonique; car on ne saurait douter que le premier acide ne soit changé dans le second par la réaction initiale de l'acide iodhydrique. J'ai donc chauffé l'acide tartronique avec l'acide iodhydrique à 275°. J'ai obtenu de l'acide carbonique et de l'hydrure d'éthylène. La formation de ces corps s'explique si l'on remarque que l'acide malonique est changé par la chaleur en acide carbonique et en acide acétique



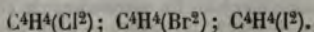
C'est donc, en réalité, sur l'acide acétique que l'action réductrice de l'acide iodhydrique a dû s'exercer.

VII. — *Conclusions.*

Tels sont les résultats que j'ai observés et dont je poursuis en ce moment la généralisation. Je me bornerai à faire observer aujourd'hui que ces faits fournissent une méthode générale pour reproduire le carbure d'hydrogène fondamental de chaque série carbonée, au moyen de tous les corps de la série. Ainsi, par exemple, l'hydrure d'éthylène



engendre par la substitution à l'hydrogène (H^2) d'un volume gazeux égal de chlore, de brome, d'iode, les composés



Le même carbure engendre par la substitution à l'hydrogène d'un volume gazeux égal d'acide ou d'eau

Les éthers tels que	$C^4H^4(HI)$;
Et l'alcool	$C^4H^4(H^2O^2)$.

Enfin, la substitution de l'hydrogène par un volume gazeux égal d'oxygène engendre l'acide acétique, monobasique, $C^4H^4(O^4)$, et l'acide oxalique, bibasique, $C^4H^2(O^4)(O^4)$.

Or, tous ces composés si divers éprouvent, comme je viens de l'établir, une substitution inverse (1), sous l'influence réductrice de l'acide iodhydrique, et reproduisent le carbure fondamental.

Les composés incomplets se comporteront, d'ailleurs, à cet égard, comme les composés complets, parce que la première réaction de l'acide iodhydrique les ramène à ce dit état de composés complets.

L'acide iodhydrique devient ainsi un réactif propre à caractériser tous les corps d'une série organique, en les transformant tous dans un seul et même carbure d'hydrogène.

La réaction est si nette et si régulière qu'elle peut être effectuée sur quelques décigrammes de matière et servir, dès lors, à établir la nature d'une substance inconnue, ou la constitution d'un composé nouveau.

Terminons en présentant quelques vues sur cette propriété singulière de l'acide iodhydrique, en vertu de laquelle il cède son hydrogène avec tant de facilité. Ce résultat me paraît devoir être expliqué par les mêmes considérations thermochimiques que j'essaye depuis plusieurs années de faire intervenir dans l'interprétation des phénomènes de la chimie organique.

Développons ce point de vue et calculons d'abord la chaleur atomique de combinaison de l'iode avec l'hydrogène (2), c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée dans la formation d'un équivalent d'acide iodhydrique au moyen de l'iode et de l'hydrogène, ces trois corps étant envisagés dans un état voisin de celui de gaz parfaits. Cette quantité peut être évaluée à + 1400 calories environ (3), ce qui est une quan-

(1) L'acide oxalique se comporte autrement, par défaut de stabilité; mais l'acide succinique reproduit la substitution normale.

(2) J'ai proposé cette définition dans mon mémoire sur la chaleur dégagée dans les réactions chimiques (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. vi, p. 311 (1865)).

(3) MM. Favre et Silbermann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. xxxvii, p. 454) indiquent + 15000 calories pour la formation de l'acide iodhydrique en solution aqueuse étendue. En retranchant la chaleur de dissolution de l'hydracide, c'est-à-dire + 18600, on trouve — 3600 pour la chaleur absorbée

tité très-petite, relativement à la chaleur atomique de formation de l'acide bromhydrique (+ 13200 calories) et à la chaleur atomique de formation de l'acide chlorhydrique (+ 23800). A l'inspection de ces chiffres, on comprend pourquoi l'acide iodhydrique est plus facile à décomposer que les autres hydracides, soit par la lumière, soit par la chaleur, soit par les réactifs. On comprend également que les moindres changements survenus dans l'état solide, liquide, dissous ou gazeux des corps mis en présence, puissent déterminer une réaction, en fournissant le petit travail positif qui doit être exécuté pour opérer la décomposition de l'acide iodhydrique. Or, dans les conditions de mes expériences, l'acide iodhydrique doit prendre en grande partie l'état d'un gaz, à la vérité extrêmement comprimé, tandis que l'iode se dissout à mesure qu'il se sépare, pour former une solution aqueuse d'acide iodhydrique ioduré; on conçoit donc que la décomposition de l'hydracide puisse répondre à un dégagement de chaleur, bien que le calcul exact du phénomène thermochimique définitif soit impossible dans l'état présent de la science. A 275°, c'est-à-dire à la température des réactions que j'ai exposées, l'acide iodhydrique est dans un état d'équilibre tellement instable qu'il commence à se décomposer spontanément : de là l'extrême énergie réductrice de ce composé hydrogéné.

Sur un nouvel hydrocarbure, par MM. C. FRIEDEL
et A. LADENBURG.

S'il est un fait qui mette bien en évidence les progrès réalisés pendant ces dix dernières années en chimie organique, c'est la nécessité où se sont trouvés les chimistes de franchir les bornes que Gerhardt semblait avoir posées pour longtemps à leurs recherches, lorsqu'il énonça cette pensée que les formules chimiques n'étaient que des formules de réactions et que la véritable constitution des corps nous resterait toujours inconnue. La découverte de nombreux corps isomériques, différant souvent à peine l'un de l'autre par leurs propriétés chimiques, a naturellement poussé les esprits à exprimer ces isoméries par des formules. D'ailleurs, les idées nouvelles sur l'atonicité, ou capacité de saturation réciproque des atomes, introduites dans la science par MM. Cannizzaro, Kekulé et par M. Wurtz, à la suite de

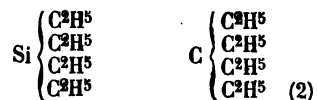
dans la formation du gaz iodhydrique avec l'hydrogène gazeux et l'iode solide. Pour rapporter tout à l'état gazeux, on emploie une formule donnée dans mon mémoire (page 304).

ses belles recherches sur les radicaux polyatomiques, donnaient le moyen d'aborder un problème regardé jusque-là comme insoluble. Ce problème consiste à déterminer, non pas, comme on l'a dit, la situation topographique des atomes, leur position dans l'espace, mais bien leurs relations réciproques de saturation, relations qui exercent la plus grande influence sur les propriétés des corps.

Nous ne nous dissimulons pas ce qu'il y a parfois d'hypothétique dans les formules déduites de ces considérations, ni combien il est facile de dépasser le but et d'arriver à construire des édifices imaginaires, dont la complication effrayante ne dit plus rien à l'esprit. Néanmoins, toutes les tentatives faites dans ce sens n'ont pas été infructueuses, loin de là, et la théorie remarquable donnée par M. Kekulé pour l'ensemble des corps dits *aromatiques* est un exemple éclatant des services que peuvent rendre les formules de constitution.

Toutefois la complication d'une partie des corps auxquelles cette théorie s'applique, la quantité considérable d'isomères qu'elle fait prévoir, les hypothèses particulières qu'elle nécessite, peuvent laisser du doute dans quelques esprits, au moins jusqu'au moment où un nombre encore plus grand de faits seront venus lui donner raison. Il nous a semblé que l'étude des hydrocarbures et particulièrement des hydrocarbures saturés $C^nH^{2n}+2$, en simplifiant le problème, devrait permettre de le résoudre avec une certitude plus grande. Les vérifications expérimentales auxquelles on serait ainsi amené, serviraient, d'ailleurs, à mesurer la justesse des idées nouvelles sur l'atomicité.

Ces considérations et l'existence d'un composé (le silicium-éthyle) (1) dans lequel quatre groupes hydrocarbonés sont liés à un atome de silicium, et qui fonctionne comme un hydrocarbure saturé, puisqu'on peut en dériver un produit de substitution chloré, et de ce dernier un acétate et un alcool, — ces raisons nous ont engagés à chercher s'il ne serait pas possible d'obtenir un hydrocarbure ayant une constitution analogue.

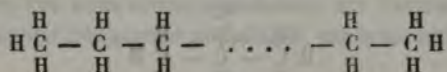


On voit en quoi un pareil hydrocarbure différerait de ceux que nous étudions d'ordinaire : l'un des atomes de carbone est saturé unique-

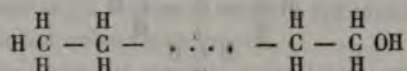
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 240 (1863).

(2) H = 1; C = 12; O = 16; Si = 28.

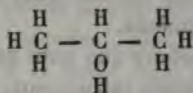
ment par du carbone. Dans les hydrocarbures saturés, ordinaires ou normaux, ainsi que cela découle immédiatement de la loi des hydrocarbures limites et en considérant le cas le plus simple, chaque atome de carbone, sauf deux, est saturé par 2 atomes de carbone et par 2 atomes d'hydrogène; les deux autres le sont chacun par 1 atome de carbone et par 3 atomes d'hydrogène. Ces corps sont constitués par une sorte de chaîne continue de carbone, aux anneaux de laquelle s'attache l'hydrogène :



En substituant le résidu OH à H dans l'une des molécules de méthyle que l'on peut considérer comme terminant la chaîne, on obtient les alcools normaux qu'on peut appeler aussi *primaires* avec M. Kolbe, ce chimiste voulant indiquer par là que l'atome de carbone, qui est partiellement saturé par l'oxygène, l'est seulement par un atome de carbone :



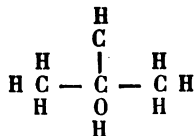
A côté des alcools primaires viennent se ranger les *alcools secondaires* de M. Kolbe, ou *iso-alcools*, dont l'alcool isopropylique, découvert par l'un de nous, est le type (1); ils dérivent encore d'un hydrocarbure normal, mais OH, au lieu d'être substitué à H dans les extrémités de la chaîne, l'est dans un des anneaux intermédiaires. De la sorte, l'atome de carbone saturé partiellement par l'oxygène l'est encore par deux atomes de carbone :



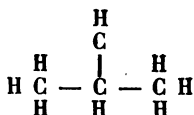
M. Kolbe avait prévu, et M. Boullierow (2) a réalisé, l'existence d'une troisième classe d'alcools, les *alcools tertiaires*, dans lesquels l'atome de carbone, auquel se rattache l'oxydyle OH, est saturé, en outre, par trois atomes de carbone, par exemple :

(1) Répertoire de chimie pure, t. IV, p. 351 (1862).

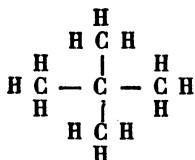
(2) Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. II, p. 106 (1864).



On voit que ce corps, l'alcool pseudobutylique tertiaire, peut être regardé comme dérivé d'un hydrocarbure d'une constitution particulière :



On peut encore, comme nous l'avons déjà dit plus haut, imaginer l'existence d'un autre hydrocarbure, dans lequel 1 atome de carbone serait saturé par 4 atomes de carbone :



De cet hydrocarbure on pourra dériver un alcool différant par sa constitution de ceux qui appartiennent aux trois classes que nous venons d'énumérer; s'il ne renferme que 5 atomes de carbone, au point de vue de M. Kolbe, il devra être rangé parmi les alcools primaires; s'il en renferme davantage, on pourra en dériver, soit des alcools primaires, soit des alcools secondaires. Mais à un point de vue tout différent, on pourra l'appeler *quaternaire*, puisqu'il contient, ce qui suffit à caractériser sa constitution comme toute spéciale, *quatre* atomes de carbone saturant un cinquième.

C'est un pareil hydrocarbure que nous pensons avoir obtenu après une assez longue série d'essais infructueux.

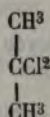
Nous avons essayé d'abord de le préparer par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de carbone. Cette réaction a été déjà étudiée par MM. Beilstein et Rieth (1), qui ont observé la formation du propylène. En répétant l'expérience avec des précautions particulières, en vue d'isoler un hydrocarbure liquide, nous n'avons pas été plus heureux que ces chimistes.

(1) *Bulletin de la Société chimique. Nouv. sér., t. V, p. 242 (1866).*

Nous n'avons pas réussi davantage en chauffant ensemble du sulfure de carbone, de l'iodure de méthyle et un alliage de zinc et de sodium ou du sodium métallique.

Il nous a semblé que l'expérience aurait plus de chances de succès en étant faite en deux temps, de manière à éviter une réaction trop brusque.

Or, on connaît un corps, le méthylchloracétol (1), dérivé de l'acétone par l'action du perchlorure de phosphore, dont la constitution, d'après tout ce que nous savons maintenant sur l'acétone, peut être exprimée, avec une très-grande probabilité, par la formule :



On voit que, dans ce chlorure, un même atome de carbone est saturé par 2 atomes de chlore et par 2 atomes de carbone. Si donc on peut réussir à substituer aux 2 atomes de chlore 2 radicaux hydrocarbonés, on aura atteint le but qu'on s'était proposé.

Pour cela, nous avons fait réagir le méthylchloracétol sur le zinc-éthyle; nous avons choisi ce dernier de préférence au zinc-méthyle, à cause de sa préparation plus facile. L'opération a été faite en versant goutte à goutte le méthylchloracétol, au moyen d'un entonnoir à robinet, dans du zinc-éthyle maintenu à une douce chaleur. A la température ordinaire, les deux corps ne réagissent pas, mais dès qu'on chauffe leur mélange, il se produit une réaction tumultueuse avec dégagement de quantités énormes de gaz, qui peuvent faire éclater l'appareil et qui, en tous cas, entraînent les produits volatils.

Le ballon dans lequel se trouve le zinc-éthyle est mis en communication avec un réfrigérant ascendant, destiné à faire refluer autant que possible les vapeurs. A sa suite, nous avons placé encore un flacon condenseur, vide, puis un tube plein d'alcool, dans lequel les gaz étaient obligés de passer pour s'y dépouiller des hydrocarbures volatils qu'ils pouvaient entraîner; ensuite venait un tube à eau, puis un tube à brome. Tous ces liquides exerçant sur les gaz une pression assez considérable pour empêcher le méthylchloracétol de tomber dans le zinc-éthyle, on avait disposé à l'extrémité de l'appareil

(1) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 1013 (1857).

un aspirateur à l'aide duquel il était facile de régler la marche de l'opération.

La quantité de gaz dégagée dans la réaction est assez considérable, et l'on obtient une proportion notable d'un bromure dont la majeure partie bout à 135° et qui paraît être un mélange de bromure de propylène et de bromure d'éthylène, ce dernier étant en proportion plus considérable.

En chauffant ce bromure avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, suivant le procédé de M. Bauer, on a réussi à isoler une petite quantité d'un produit bouillant entre 140 et 150°, et donnant à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0,406
Ac. carbonique	0,262
Eau	0,085

Soit en centièmes $C = 17,59$ $H = 2,38$.

Le bromure de propylène renferme $C = 17,8$ $H = 2,9$.

L'alcool se charge d'une certaine quantité de propylène chloré, venant de la décomposition du méthylchloracétol.

Quand on a ajouté au zinc-éthyle une partie notable de chlorure, le liquide, limpide jusque-là, commence à se troubler et il se sépare une masse blanche de chlorure de zinc.

Après avoir achevé de mélanger les deux liquides, on continue à chauffer, pendant une heure environ, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. La réaction s'achève difficilement, et même, après avoir ainsi chauffé le produit avec un excès de zinc-éthyle, on y trouve encore de petites quantités de chlore.

Pour séparer les produits formés du zinc-éthyle en excès, on distille le mélange en recueillant à part les parties bouillant au-dessous de 100°. Celles qui bouillent plus haut sont du zinc-éthyle renfermant encore un peu d'hydrocarbure et peuvent servir avantageusement dans une nouvelle opération.

Quant aux autres, on les purifie du zinc-éthyle en les laissant tomber goutte à goutte dans de l'eau placée dans une fiole munie d'un appareil condenseur, afin d'éviter la perte de l'hydrocarbure, qui pourrait être entraîné par les gaz. L'appareil qui a servi à la préparation peut être employé pour cela.

On dissout, à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, l'oxyde de zinc formé ; puis on lave une ou deux fois le produit avec de l'eau ; on le sépare au moyen d'une pipette et on l'enferme dans

un tube scellé avec du sodium, pour lui enlever les dernières traces du chlore. On le chauffe pendant deux ou trois jours à 145° . Il ne reste plus qu'à distiller pour avoir l'hydrocarbure pur. La plus grande partie bout entre 86° et 90° . Plus haut, on recueille encore une petite quantité d'un produit moins volatil.

On a fait deux analyses de produits bouillant entre 86° et 90° , traités par le sodium, mais seulement pendant quelques heures et à une température peu élevée, et pour la seconde analyse on a traité en outre l'hydrocarbure par la potasse alcoolique; malgré cela, ces produits contenaient encore du chlore. En regardant le chlore comme contenu à l'état de méthylchloracétol non attaqué, on tombe, pour le carbone et l'hydrogène restants, exactement sur la composition de l'hydrure d'heptyle.

I. Matière employée, 0,1915 :

Acide carbonique	0,5545
Eau	0,2615

Il résulte de là que le produit contient :

Carbone	78,97 %
Hydrogène	15,16
Chlore (par diff.)	5,87

En retranchant le carbone et l'hydrogène qui correspondent au chlore, on trouve pour l'hydrocarbure $C = 83.83$, $H = 16.12$.

La théorie exige $C = 84.0$, $H = 16.0$.

II. Matière employée, 0,204 :

Acide carbonique	0,600
Eau	0,286

On déduit de là pour la composition de l'hydrocarbure :

$$C = 83.67, H = 16.33.$$

L'hydrocarbure, entièrement dépouillé de chlore, a donné à l'analyse les nombres suivants :

II. Matière employée, bouillant entre 86° et 87° , 0,223 :

Acide carbonique	0,688
Eau	0,327

soit en centièmes :

		Théorie C_7H_{16}
C	84,14	84,0
H	16,27	16,0

La densité de vapeur a été trouvée = 3,26.

La théorie exige 3,42.

Voici les données de l'expérience (procédé de Gay-Lussac) : Poids de la matière : 0,0979. Température du bain, 142°. Volume de la vapeur, 43^{cc}. Baromètre, 757^{mm}, 8. Température de l'air, 12°. Hauteur du mercure dans l'éprouvette, 198^{mm}.

La densité à 0° est 0,7111.

Celle à 20°, 5 est de 0,6958.

Les divers hydrures d'heptyle connus ont été étudiés récemment par M. Schorlemmer (1), qui donne pour ces corps les propriétés suivantes, établissant l'isomérisie du nouveau carbure avec les carbures anciennement connus :

	C ₇ H ₁₆ du pétrole.	Carbure de l'acide azélaïque.	Ethyle-amyle.	Méthyle-hexyle.
Point d'ébullition.....	98°	100°,5	90°,5	90°
Densité	0,7149 à 15°,5	0,6840 à 20°,5	0,6819 à 18°,5	0,6789 à 19°

Il nous reste à étudier les dérivés de ce nouvel hydrure d'heptyle, qu'on pourrait appeler, d'après sa constitution probable, *carbodiméthyl-diéthyle*, et c'est ce que nous nous occupons de faire.

Action des oxydes sur le décilène (naphthaline),
par M. E. J. MAUMENÉ.

La théorie de l'action chimique dont j'ai fixé les bases conduit à obtenir avec le décilène et les oxydes, des hydrocarbures (par réduction) dont le nombre peut être extrêmement grand. Chaque oxyde peut offrir à des températures plus ou moins élevées, mais constantes pendant la réaction, plusieurs hydrocarbures C²⁰⁻ⁿH^{3-p} avec production d'eau et d'acide carbonique. Une combustion partielle, très-régulière, doit avoir lieu, en prenant les précautions suffisantes pour éviter une action tumultueuse. Les expériences avec le décilène et AgO, CuO, HgO, ont donné des résultats entièrement conformes à cette théorie. Sans explosions, et même avec une tranquillité et une régula-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxvi, p. 271 (1865).

rité dont on a rarement l'exemple dans les combustions organiques (par CuO) les mieux réussies, on obtient, avec un excès quelconque d'oxyde, les nouveaux hydrocarbures, tous magnifiquement cristallisés.

J'ai déjà obtenu :

Le nonalène	$C^{18}H^{16}$ ($1/2$ chrysène).
L'octoïène	$C^{16}H^{16}$ (dracène).
L'hexahène	$C^{12}H^{14}$

et d'autres non encore rigoureusement définis par une analyse directe.

La première action avec AgO a lieu vers	250°
avec CuO —	400°

(ou même au rouge sombre).

Ce qui explique clairement la difficulté d'opérer des combustions complètes avec CuO.

Je maintiens la température en ajoutant aux mélanges 3 ou 4 fois autant de sable, ou par des moyens analogues, par exemple en logeant le mélange dans un gros tube, au milieu duquel on en place un autre fermé des deux bouts, ce qui dispose le mélange en couche mince, et occasionne un refroidissement convenable pour éviter tout accroissement violent et tumultueux de la température.

Aussitôt que possible je donnerai tous les détails de ces expériences et les propriétés des hydrocarbures nouveaux, ainsi que des produits par Cl, Br, etc.

Nomenclature des hydrocarbures, par M. E. J. MAUMENÉ.

L'étude des hydrocarbures, déjà si vaste, et dont on voit le champ s'agrandir tous les jours, est embarrassée par une nomenclature sans principes. On a senti depuis longtemps l'avantage d'une terminaison uniforme, et beaucoup de chimistes ont donné la terminaison *ène* aux hydrocarbures dont ils ont fait la découverte ou l'examen. Mais cette règle n'a pas toujours été suivie. Beaucoup de noms ont été terminés en *yle*, et comme un certain nombre d'hydrocarbures anciennement connus portaient des noms terminés en *ïne* ou en *ol*, on rencontre aujourd'hui 4 ou 5 terminaisons pour des corps de même nature : *ène*, *yle*, *ïne*, *ol* (ole) et *ite*.

Il serait facile de revenir aux règles ordinaires, c'est-à-dire : 1° de donner à tous les hydrocarbures un nom de même terminaison, la ter-

minaison *ène*; 2° de rendre les noms très-simples; 3° de ne rattacher ces noms à aucune théorie; 4° d'exprimer le plus possible la nature du composé.

Voici la marche à suivre :

1° Considérant C^2H^2 comme une unité moléculaire, on représentera le groupe ou genre $C^{2n}H^{2n}$, ou $(C^2H^2)^n$, en exprimant les valeurs de n par les mots habituels *mono*, *di*, *tri*, *tétra*, etc. On aura ainsi pour ce premier groupe les noms très-simples :

Monène	C^2H^2
Diène	C^4H^4 $(C^2H^2)^2$,
Triène	C^6H^6 $(C^2H^2)^3$,
Tétrène	C^8H^8 $(C^2H^2)^4$, etc.

2° Pour tous les groupes ou genres dans lesquels *le carbone domine*, $C^{2n}H^{2n-x}$, on intercalera entre les mots *mono*, *di*, *tri*, etc., et la terminaison *ène*, la lettre de l'alphabet correspondant par son rang à la valeur de x . Par exemple, veut-on désigner les hydrocarbures $C^{2n}H^{2n-6}$, on prendra la lettre *f*, qui est la sixième de l'alphabet, et l'on dira :

Monofène	
Difène	
Trifène	
Tétrafène	C^8H^2
Pentafène	$C^{10}H^4$
Hexafène	$C^{12}H^6$ benzine.
Heptafène	$C^{14}H^8$ toluène, etc.

3° Pour les groupes ou genres dans lesquels *l'hydrogène domine* $C^{2n}H^{2n+x}$, on intercalera entre les mots *mono*, *di*, *tri*, *tétra*, etc., et la terminaison *ène*, le mot *hydro*. Il en résulte des noms un peu moins simples, mais encore très-courts et ne laissant pour l'esprit aucune hésitation. Par exemple, on formera les noms des hydrocarbures



Monhydrène	C^2H^3 méthyle.
Dihydrène	C^4H^5 éthyle.
Trihydrène	C^6H^7 propyle.
Tétrhydrène (1)	C^8H^9 butyle, etc.

On verra d'un coup d'œil, dans les tableaux qui suivent, que ces

(1) Les groupes où l'hydrogène domine se distinguent les uns des autres en intercalant, comme pour les précédents, entre *hydro* et la terminaison *ène*, la lettre de l'alphabet de rang x . Ici cette lettre serait *a* et elle disparaît.

noms systématiques résolvent toute difficulté par un simple retour aux principes féconds de Guyton de Morveau, de Lavoisier et de leurs collaborateurs.

1^{er} GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n+2}$.

Monhydrobène	C^2H^4	formène, gaz des marais et hydrure de méthyle,
Dihydrobène	C^4H^6	hydrure d'éthyle, etc.
Trihydrobène	C^6H^8	— de propyle.
Tétrhydrobène	C^8H^{10}	— de butyle.
Penthydrobène	$C^{10}H^{12}$	— d'amyle.
Hexhydrobène	$C^{12}H^{14}$	— d'hexyle — éthyl-butyle.
Hepthydrobène	$C^{14}H^{16}$	— d'heptyle.
Octhydrobène	$C^{16}H^{18}$	— d'octyle.
Nonhydrobène	$C^{18}H^{20}$	— de nonyle.
Déhydrobène	$C^{20}H^{22}$	
Undéhydrobène	$C^{22}H^{24}$	
Duodéhydrobène	$C^{24}H^{26}$	
Tridéhydrobène	$C^{26}H^{28}$	
Tétradéhydrobène	$C^{28}H^{30}$	
Pentadéhydrobène	$C^{30}H^{32}$	
Hexadéhydrobène	$C^{32}H^{34}$	
Heptadéhydrobène	$C^{34}H^{36}$	
Octodéhydrobène	$C^{36}H^{38}$	
Nonodéhydrobène	$C^{38}H^{40}$	— de nonodécyle.

2^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n+1}$.

Monhydrène	C^2H^3	méthyle, formyle.
Dihydrène	C^4H^5	éthyle.
Trihydrène	C^6H^7	propyle.
Tétrhydrène	C^8H^9	butyle.
Penthydrène	$C^{10}H^{11}$	amyle.
Hexhydrène	$C^{12}H^{13}$	hexyle, caproyle.

3^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n}$.

Monène	C^2H^2	méthylène.
Diène	C^4H^4	éthylène, gaz oléfiant, etc.
Triène	C^6H^6	propylène.
Tétrène	C^8H^8	butène, butylène, etc.
Pentène	$C^{10}H^{10}$	amylène, valérène, etc.
Hexène	$C^{12}H^{12}$	hexylène.
Heptène	$C^{14}H^{14}$	heptylène.
Octène	$C^{16}H^{16}$	
Nonène	$C^{18}H^{18}$	
Decène	$C^{20}H^{20}$	
Undecène	$C^{22}H^{22}$	
Duodécène	$C^{24}H^{24}$	

Tridecène	$C^{26}H^{26}$	
Tetradecène	$C^{28}H^{28}$	
Pentadecène	$C^{30}H^{30}$	
Hexadecène	$C^{32}H^{32}$	heveène.
Heptadecène	$C^{34}H^{34}$	
Octodécène	$C^{36}H^{36}$	
Nonodécène	$C^{38}H^{38}$	

4^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-4}$.

Diaène	$C^4 H^3$	
Triène	$C^6 H^5$	allyle.
Tetraène	$C^8 H^7$	
Pentaène	$C^{10} H^9$	menthène.
Hexaène	$C^{12} H^{11}$	

5^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-2}$.

Dibène	$C^4 H^2$	acétylène.
Tribène	$C^6 H^4$	allylène.
Tétrabène	$C^8 H^6$	crotonylène.
Pentabène	$C^{10} H^8$	valérylène.
Hexabène	$C^{12} H^{10}$	
Heptabène	$C^{14} H^{12}$	naphte — naphène.
Octobène	$C^{16} H^{14}$	
Nonobène	$C^{18} H^{16}$	campholène.
Décibène	$C^{20} H^{18}$	rutylène (Bauer) — menthène.
Undécibène	$C^{22} H^{20}$	
Duodécibène	$C^{24} H^{22}$	naphthole, naphtholène, etc.

6^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-4}$.

Tridène	$C^6 H^3$	
Tétradène	$C^8 H^4$	
Pentadène	$C^{10} H^6$	
Hexadène	$C^{12} H^8$	mésitylène.
Heptadène	$C^{14} H^{10}$	
Octodène	$C^{16} H^{12}$	
Nonodène	$C^{18} H^{14}$	
Décidène	$C^{20} H^{16}$	essence de térébenthine, etc.

7^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-6}$.

Tétrafène	$C^8 H^2$	?
Pentafène	$C^{10} H^4$	
Hexafène	$C^{12} H^6$	benzine, benzène.
Heptafène	$C^{14} H^8$	toluène, dracène, benzoène, etc.
Octofène	$C^{16} H^{10}$	xylène,
Nonofène	$C^{18} H^{12}$	cumène, mésitylène, etc.

Décifène	$C^{20}H^{14}$	cymène, thymène et camphogène.
Undécifène	$C^{22}H^{16}$	
Duodécifène	$C^{24}H^{18}$	

8^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-7}$.

Pentagène	$C^{10}H^3$	?
Hexagène	$C^{12}H^5$	phényle
Heptagène	$C^{14}H^7$	benzyle, toluényle, benzéthyle, etc.
Octogène	$C^{16}H^9$	
Nonogène	$C^{18}H^{11}$	
Décigène	$C^{20}H^{13}$	cumenyle, etc.

9^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-8}$.

Hexahène	$C^{10}H^2$	??
Heptahène	$C^{12}H^4$	
Octohène	$C^{14}H^6$	
	$C^{16}H^8$	cinnamène, styrol.
	$C^{18}H^{10}$	
	$C^{20}H^{12}$	
	$C^{22}H^{14}$	
	$C^{24}H^{16}$	
	$C^{26}H^{18}$	
Tétradécihène	$C^{28}H^{20}$	stilbène (Laurent).
Icosihène	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{C^{40}H^{32}}}$	pétrolène (Boussingault).

10^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-10}$.

Octojiène (voir les observ.)	$C^{16}H^6$	dracène.
Pentadécijiène	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{C^{30}H^{20}}}$	hellénène.

11^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-12}$.

Octolène	$C^{16}H^4$	?
Nonolène	$C^{18}H^6$	chrysène, succistérène?
Décilène	$C^{20}H^8$	naphthaline.
	$C^{32}H^{20}$	cédrène.

12^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-18}$.

Pentadécirène	$C^{30}H^{12}$	pyrène (Laurent), anthracène.
Hexadécirène	$C^{32}H^{14}$	rétistérène (Dumas).
Heptadécirène	$C^{34}H^{16}$	
Octodécirène	$C^{36}H^{18}$	rétène.

13^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-20}$.Pentadécitène $C^{30}H^{40}$ idrialène.14^e GROUPE. — *Hydrocarbures* $C^{2n}H^{2n-24}$.Octodécyène $C^{36}H^{42}$ chrysène.

Observations. — On le voit, cette nomenclature est très-simple. Elle ne présente que de très-petits inconvénients. 1^o Les noms du 10^e groupe se confondraient, par la prononciation, avec ceux du 8^e; car on aurait :

Pentagène,	pentajène,
Hexagène, etc.	hexajène, etc.

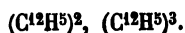
Pour remédier à cet inconvénient, on désignera les noms du 10^e groupe non par un *j* seul, mais par *ji*. On a ainsi les noms indiqués, et il n'y a plus d'erreur possible d'aucune manière.

2^o Les noms du 3^e groupe et ceux du 9^e présentaient la même difficulté; on aurait :

Hexène,	hexhène,
Heptène, etc.	hepthène, etc.

dont la prononciation est la même. Mais en ne faisant pas d'élision dans les noms du 9^e groupe, la difficulté est levée. On dira Hexahène, etc.

Il n'y a aucune difficulté à exprimer les isoméries. Veut-on exprimer un polymère de l'hexagène ($C^{12}H^5$ — phényle), on dira l'hexagène², ou l'hexagène³, pour les polymères



Il n'y en a pas davantage pour exprimer les combinaisons de deux hydrocarbures. Au lieu de allyl-phényle, par exemple, on dira triaène-hexagène, etc.

En terminant, je profiterai de l'occasion pour mettre sous les yeux des chimistes un tableau dont la simple vue fera naître plusieurs réflexions qui se présentent d'elles-mêmes et dont l'intérêt n'a pas besoin d'être expliqué.

(Tableau.)

Composition générale des hydrocarbures.

RAPPORTS						EXEMPLES.
des NOMBRES d'équival.		DES POIDS				
		d'équival.		simples		
C	H	C	H	C	H	
1	2	6	2	3	1	Monhydrobène (C^2H^4)
2	3	12	3	4	1	Monhydroène. (C^2H^3)
3	4	18	4	4.5	1	Dihydrobène. (C^6H^8), etc.
4	5	24	5	4.8	1	Dihydroène. (C^4H^5)
5	6	30	6	5	1	Tétrhydrobène (C^8H^{10})
6	7	36	7	5.143	1	Penthydrobène. $C^{10}H^{12}$
7	8	42	8	5.25	1	Hexhydrobène. $C^{12}H^{14}$
8	9	48	9	5.33	1	Hepthydrobène. $C^{14}H^{16}$
9	10	54	10	5.4	1	Octhydrobène. $C^{16}H^{18}$
10	11	60	11	5.45	1	Nonhydrobène. $C^{18}H^{20}$
11	12	66	12	5.5	1	Déhydrobène. $C^{20}H^{22}$
12	13	72	13	5.538	1	Undéhydrobène. $C^{22}H^{24}$
13	14	78	14	5.571	1	Duodéhydrobène. $C^{24}H^{26}$
14	15	84	15	5.6	1	Tridéhydrobène. $C^{26}H^{28}$
15	16	90	16	5.625	1	Tétradéhydrobène. $C^{28}H^{30}$
16	17	96	17	5.647	1	Pentadéhydrobène. $C^{30}H^{32}$
48	50	288	50	5.76	1	Hexadéhydrobène. $C^{32}H^{34}$
1	1	6	1	6	1	Icositéhydrobène. $C^{48}H^{50}$
12	11	72	11	6.546	1	Diène, etc. C^4H^4
10	9	60	9	6.667	1	Duodécibène. $C^{24}H^{22}$
9	8	54	8	6.75	1	Décibène. $C^{20}H^{18}$
7	6	42	6	7	1	Nonobène. $C^{18}H^{16}$
5	4	30	4	7.25	1	Heptabène. $C^{14}H^{12}$
4	3	24	3	8	1	Décibène. $C^{20}H^{18}$
10	7	60	7	8.571	1	Duodécifène. $C^{24}H^{22}$
3	2	18	2	9	1	Décifène. $C^{20}H^{18}$
7	4	42	4	10.5	1	Nonofène. $C^{18}H^{16}$
2	1	12	1	12	1	Heptafène. $C^{14}H^{12}$
16	7	96	7	13.714	1	Hexafène. $C^{12}H^{10}$
7	3	42	3	14	1	Hexadécirène. $C^{32}H^{24}$
5	2	30	2	15	1	Tétradécibène. $C^{14}H^{12}$
8	3	48	3	16	1	Décilène. $C^{20}H^{18}$
3	1	18	1	18	1	Octojène. $C^{16}H^{14}$
						Pentadécitène. $C^{30}H^{22}$

Sur la coriamyrtine et ses dérivés, par M. J. RIBAN.

Il existe dans les contrées méridionales de la France, en Espagne et en Italie, une plante très-vénéneuse, la *coriaria myrtifolia*, vulgairement connue sous les noms de redoul, corroyère à feuille de myrte. Ce végétal, employé autrefois dans la teinture et à la falsification des séné, a produit, dans diverses circonstances, des empoisonnements mortels, notamment dans les rangs de l'armée française au siège de Figuières. J'ai établi (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, tome I, p. 87, 1864) que cette plante doit ses propriétés à un principe cristallisable, vénéneux, bien défini, auquel j'ai donné le nom de *coriamyrtine*, rappelant à la fois le genre et l'espèce de la plante. Je viens aujourd'hui faire connaître

le mode de préparation que j'ai employé en grand, ainsi que les propriétés physiques et chimiques de cette substance.

Préparation. Pour préparer la coriamyrtine, on peut avoir recours au suc des baies ou des feuilles de redoul; mais les jeunes pousses, hautes de 40 à 60 centimètres, récoltées dans le mois de mai, donnent pour la latitude de Montpellier, où les expériences ont été faites, les meilleurs résultats. J'ai opéré sur 1200 kilogrammes de plantes fraîches. Les pousses, écrasées sous une meule, sont soumises à l'action de la presse; le suc qui s'écoule est traité par le sous-acétate de plomb, séparé du précipité par le filtre, puis débarrassé de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. La liqueur est alors évaporée au bain-marie en consistance sirupeuse et agitée à plusieurs reprises avec de l'éther. L'éther s'empare de la coriamyrtine et l'abandonne par évaporation. Les cristaux, légèrement colorés en brun, sont égouttés sur une brique; il suffit d'une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant pour les avoir blancs et parfaitement purs. 100 kilogrammes de plantes fournissent, suivant la saison, de 25 à 40 litres de suc, qui exigent de 7 à 9 litres de sous-acétate de plomb, et abandonnent à l'éther de 9 à 6 grammes de coriamyrtine brute. En opérant sur 1200 kilogrammes, j'ai pu obtenir 87 grammes de substance très-pure. La quantité de matière obtenue décroît avec l'âge de la plante, de telle sorte que vers le mois d'octobre l'extraction est déjà devenue très-difficile.

La coriamyrtine est une substance blanche, amère, très-vénéneuse, ainsi que je l'ai établi ailleurs, et cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques dont voici les éléments :

Prisme rhomboïdal oblique de $98^{\circ}40'$ modifié sur les arêtes de la base par b^1 . On rencontre souvent une petite facette a trop peu développée pour être mesurable.

$$b : h :: 1000 : 716,25 \quad D = 794,58 \quad d = 607,14 \quad (1).$$

Angle plan de la base : $744^{\circ},6'$; angle plan des faces latérales, $111^{\circ},18'$,

Zone	mt	$81^{\circ}20'$	$81^{\circ}20'$
	b^1b^1	$61^{\circ}46'$	$61^{\circ}46'$
	mp	$72^{\circ}36'$	$72^{\circ}40'$
	pb^1	$39^{\circ}33'$	$39^{\circ}45'$
	b^1t	$67^{\circ}35'$	$67^{\circ}35'$
	b^1m	$67^{\circ}5'$	$67^{\circ}5'$

La coriamyrtine est anhydre, elle fond à la température de 220° , en un liquide incolore se prenant en masse cristalline par le refroidisse-

(1) D et d demi-diagonales de la base.

ment et brunissant si l'on maintient cette température. Elle est peu soluble dans l'eau, elle se dissout très-bien dans l'alcool bouillant et dans l'éther. 100 parties d'eau à 22° dissolvent 1,44 parties de substance. 100 parties d'alcool à la même température en dissolvent 2,0 parties.

La solution alcoolique de coriamyrtine dévie à droite le plan de polarisation de la lumière. La grandeur de cette déviation ne peut être donnée avec une grande exactitude, à cause de la faible solubilité de la matière dans l'alcool froid. Une dissolution alcoolique contenant 1^{er},500 de substance par 100 centim. cubes, examinée sous une épaisseur de 500 millimètres, a donné une déviation moyenne de 1°,84; d'où l'on déduit, pour le pouvoir rotatoire, à la température de 20 degrés, rapporté à 100 millimètres et relatif à la teinte sensible,

$$[\alpha]_j = 24^{\circ},5, \text{ à droite.}$$

La coriamyrtine possède une réaction tout à fait caractéristique qui permet d'en déceler les plus faibles traces; elle est fondée sur l'action des liqueurs alcalines sur un dérivé de cette substance.

Si l'on traite, en effet, le principe vénéneux du redoul par l'acide iodhydrique fumant, la réduction commence déjà lentement à froid; à 100°, elle est très-rapide et il se sépare une grande quantité d'iode en même temps qu'il se dépose un corps noir et mou. On décante la liqueur surnageante contenant l'iode libre et l'acide iodhydrique en excès, on lave le produit noir à l'eau froide, dans laquelle il est insoluble, puis on le dissout dans l'alcool absolu. Si l'on ajoute alors à cette liqueur quelques gouttes d'une solution aqueuse concentrée de soude caustique, on obtient une belle couleur d'un rouge pourpre rappelant comme richesse et comme nuance les solutions alcooliques de fuchsine. La couleur est persistante, l'eau la détruit.

Cette réaction, d'une grande sensibilité, est très-nette avec moins de 1 milligramme de matière. Dans ce cas particulier, on devra se contenter de mettre la parcelle de substance à examiner dans une petite capsule, de l'arroser avec quelques gouttes d'acide iodhydrique fumant, et de chauffer au bain-marie pour déterminer la réaction et chasser la majeure partie de l'acide employé. On n'aura alors qu'à ajouter successivement un peu d'alcool et quelques gouttes de solution caustique, pour observer la coloration caractéristique, dont il n'est pas besoin de faire ressortir l'importance au point de vue médico-légal.

La coriamyrtine est une matière neutre, ne saturant pas les acides, ne précipitant pas le bichlorure de platine et l'acide phospho-molybdique. Elle ne contient pas d'azote, et la synaptase n'agit pas sur

elle. Sa formule : $C^{19}H^{36}O^{10}$ ou $C^{20}H^{36}O^{10}$ est déduite de la composition centésimale de la substance et des produits que je vais faire connaître. J'adopterai la dernière formule, quoiqu'elle s'accorde moins bien que la première avec les résultats de la composition centésimale de la coriamyrtine.

I. 0^{gr},306 de substance ont donné 0^{gr},717 d'acide carbonique et 0^{gr},139 d'eau.

II. 0^{gr},3525 ont produit 0^{gr},8285 d'acide carbonique et 0^{gr},211 d'eau.

III. 0^{gr},4015 de coriamyrtine très-pure, ayant subi cinq cristallisations dans l'alcool, ont fourni 0^{gr},946 d'acide carbonique et 0^{gr},238 d'eau, d'où :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone,	63,9	64,1	64,2	64,7
Hydrogène,	6,5	6,6	6,6	6,5
Oxygène,	»	»	»	»

Le brome peut se substituer à l'hydrogène de la coriamyrtine. Il suffit, pour obtenir ce composé, d'ajouter, goutte à goutte, du brome à la substance délayée dans l'alcool froid, jusqu'à ce que la liqueur possède une teinte jaune persistante. On jette alors la bouillie sur un filtre, on la lave à l'eau froide pour la débarrasser de l'acide bromhydrique, puis on la dissout dans l'alcool bouillant. Ce liquide abandonné par le refroidissement de belles aiguilles de coriamyrtine dibromée



Cette substance est anhydre, elle est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'alcool bouillant. Sa saveur est extrêmement amère.

I. 0^{gr},357 de composé bromé ont donné 0^{gr},658 d'acide carbonique et 0^{gr},162 d'eau.

II. 0^{gr},6525 de matière ont fourni 0^{gr},8285 d'acide carbonique et 0^{gr},1955 d'eau.

0^{gr},596 ont donné 0^{gr},314 de bromure d'argent ; 0^{gr},695 de la même substance ont donné 0^{gr},365 de bromure d'argent.

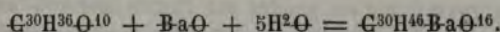
	I.	II.	Calculé.
Carbone,	50,3	50,3	50,4
Hydrogène,	5,0	4,8	4,8
Brome,	22,4	22,3	22,4
Oxygène,	»	»	»

Le composé chloré se prépare de même, avec cette différence qu'il faut faire passer le courant gazeux dans un mélange de substance et d'eau. La matière bien cristallisée que l'on obtient alors n'est qu'un mélange

de composés chlorés isomorphes, qu'il est impossible de séparer par des cristallisations successives.

Action des bases.—La plupart des bases attaquent la coriamyrtine en présence de l'eau; avec la potasse et la soude on obtient des composés bruns; mais, sous l'influence de bases moins énergiques telles que la baryte ou la chaux, la coriamyrtine s'assimile les éléments de 5 molécules d'eau et donne naissance à un acide qui reste combiné à la substance alcaline. Pour préparer ces combinaisons, on chauffe à 100° la coriamyrtine en présence de l'eau avec un excès d'hydrate de baryte ou de chaux. Il est bon d'opérer dans un vase plein d'hydrogène. Au bout de deux heures, l'action est généralement terminée. Il suffit de se débarrasser de l'excès de base par un courant d'acide carbonique, de chauffer ensuite pendant longtemps pour transformer les bicarbonates ou carbonates neutres que l'on sépare par filtration. Il ne reste plus qu'à évaporer au bain-marie. On obtient de la sorte une masse cassante, friable, de couleur fauve, qu'on lave à l'éther pour la débarrasser de la coriamyrtine non attaquée.

Ces sels ont pour formule $C^{30}H^{46}BaO^{16}$ et $C^{30}H^{46}CaO^{16}$, et se forment en vertu de l'équation suivante :



Le composé de baryte a été brûlé par du chromate de plomb.

I. 0^{gr},3895 de cette substance donnent 0^{gr},637 d'acide carbonique et 0^{gr},203 d'eau; 0^{gr},505 fournissent 0^{gr},1435 de sulfate de baryte.

II. 0^{gr},439 de la même substance donnent 0^{gr},726 d'acide carbonique et 0^{gr},2295 d'eau; 0^{gr},596 donnent 0^{gr},169 de sulfate de baryte.

D'autre part, 0^{gr},600 et 0^{gr},6225 provenant d'une autre préparation de composé barytique ont donné 0^{gr},177 et 0^{gr},1815 de sulfate de baryte.

	I.	II.			Calcul.
Carbone	44,6	45,1	»	»	45,1
Hydrogène	5,8	5,8	»	»	6,7
Baryum	16,6	16,6	17,4	17,4	17,4
Oxygène	»	»	»	»	»

Le sel de chaux a été brûlé dans une nacelle par un courant d'oxygène.

I. 0^{gr},616 de ce corps ont donné : acide carbonique total, 1^{gr},1385; eau, 0^{gr},369; sulfate de chaux, 0^{gr},1265.

II. 0^{gr},3805 ont donné : acide carbonique total, 1^{gr},075; eau, 0^{gr},3445; sulfate de chaux, 0^{gr},1145.

	I.	II.	Calcul.
Carbone	50,4	50,5	51,3
Hydrogène	6,6	6,6	6,5
Calcium	6,0	5,8	5,7
Oxygène	»	»	»

Les composés ainsi obtenus sont hygrométriques, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Ils ne possèdent pas la saveur amère de la coriamyrtine qui leur a donné naissance. Si on les traite par les acides sulfurique ou oxalique, on met en liberté l'acide, que l'on obtiendra à l'état amorphe par l'évaporation de la liqueur. Sa solution aqueuse décompose, avec effervescence, les carbonates de baryte ou de chaux, et régénère les sels solubles d'où l'acide est extrait. La litharge, en présence de l'eau et en vase clos, est aussi susceptible d'attaquer la coriamyrtine; au bout de 50 heures de chauffe à 100°, on constate la formation d'un sel de plomb soluble possédant, à l'état sec, les caractères extérieurs des composés de baryte ou de chaux.

Action des acides. — L'acide sulfurique concentré dissout la coriamyrtine et la noircit. L'acide azotique fumant donne un dérivé azoté. Il faut, pour obtenir ce composé, traiter, dans un mortier bien refroidi, la coryamyrtine en poudre par l'acide azotique fumant ajouté goutte à goutte; en versant la masse liquide dans une grande quantité d'eau, on obtient un précipité blanc qu'il suffit de laver à l'eau froide. Ce composé est amorphe et déflagre quand on le chauffe; il n'a pu être analysé à cause de la faible quantité qu'on en obtient, c'est-à-dire 1 p. $\frac{0}{100}$ environ du poids de la matière employée.

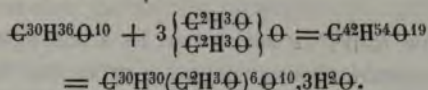
L'acide chlorhydrique gazeux et sec n'attaque pas la coriamyrtine, même à 100°. Ses solutions aqueuses étendues la décomposent d'une façon très-complexe, en donnant au moins 3 corps nouveaux. En effet, si l'on traite à 100° de la coriamyrtine par de l'eau contenant 2 à 3 p. $\frac{0}{100}$ de gaz chlorhydrique, on voit, au bout de quelque temps, la solution se troubler et déposer des flocons jaunes. Après 5 à 6 heures, la réaction est terminée et l'on obtient :

1° Une matière jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther;

2° Une liqueur surnageante réduisant le réactif cupro-potassique (cette réduction ne paraît pas due à de la glucose), contenant au moins 2 corps solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais l'un d'eux est insoluble dans l'éther.

Ces composés sont amorphes et résineux; la difficulté de les séparer rigoureusement ne me permet pas d'en donner les analyses.

L'acide acétique anhydre et la coriamyrtine s'unissent directement, sans élimination d'eau, si on les chauffe en vase clos à la température de 140°, pendant 1 heure environ, suivant la méthode de M. Schützenberger. On jette la masse dans l'eau pour se débarrasser de l'excès d'acide acétique; le corps qui était d'abord mou finit par se réduire en poudre au sein du liquide. On n'a plus qu'à le laver à l'eau froide jusqu'à cessation de réaction acide, puis à le dissoudre dans l'alcool. On dessèche la matière à 100° dans le vide, pour la débarrasser d'une petite quantité d'eau qu'elle retient énergiquement. La substance ainsi obtenue est alors transparente, presque incolore, cassante, très-amère, fusible au-dessous de 100°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Elle correspond à la formule $C^{42}H^{54}O^{19}$, qui est celle d'une coriamyrtine hexacétique combinée à de l'eau; elle se forme en vertu de l'équation suivante :



I. 0^{gr},275 de composé acétique ont produit 0^{gr},5895 d'acide carbonique et 0^{gr},1525 d'eau.

II. 0^{gr},486 ont donné 1^{gr},041 d'acide carbonique et 0^{gr},2795 d'eau.

D'autre part, 1^{gr},116 de la même matière, saponifiés par la soude caustique, fournissent 0^{gr},3825 d'acide acétique anhydre; d'où l'on déduit :

	I.	II.	
Carbone	58,5	58,4	58,5
Hydrogène	6,2	6,4	6,3
Oxygène	»	»	»
Acide acétique anhydre	34,3	»	35,5

L'acide acétique cristallisable réagit sur la coriamyrtine en donnant un composé semblable.

Ces expériences, entreprises au laboratoire de M. Béchamp, ont été terminées dans le laboratoire de M. Balard, au Collège de France.

Sur les nitriles monoatomiques, par M. Louis HENRY.

On peut considérer les *nitriles monoatomiques* comme des *monamines primaires*, les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque étant remplacés par un radical positif triatomique.

Les réactions suivantes, que nous avons constatées sur deux nitriles appartenant à des séries différentes, confirment cette manière de voir.

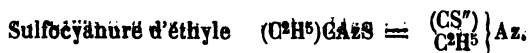
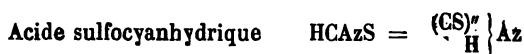
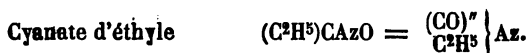
L'acétonitrile $(C^2H^3)^nAz$ (1) se combine aisément avec les gaz acides bromhydrique et iodhydrique secs. Cette combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur intense. Ces bromhydrate et iodhydrate d'acétonitrile sont des corps solides, cristallins, blancs, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils sont déliquescents; au contact de l'air humide et de l'eau, ils se décomposent rapidement avec formation d'acide acétique et de sel ammoniacal, bromhydrate ou iodhydrate. Les alcalis caustiques en solution déterminent une décomposition analogue en dégageant l'azote à l'état d'ammoniaque (2).

La combinaison avec l'acide chlorhydrique gazeux est analogue, mais moins facile à réaliser; Je n'ai pu en obtenir avec l'acide cyanhydrique.

Aux chlorures métalloïdiques et métalliques volatils qui se combinent facilement avec l'acétonitrile, je puis ajouter le chlorure de silicium.

Le benzonitrile $(C^7H^5)^nAz$ donne avec les acides bromhydrique et iodhydrique des combinaisons analogues à celles que fournit l'acétonitrile. Je ferai remarquer en passant que le procédé de préparation du benzonitrile, qui m'a donné les meilleurs résultats, est la réaction du pentachlorure de phosphore sur la benzamide.

Dé même que l'acide cyanique et ses éthers, l'acide sulfocyanhydrique et ses éthers peuvent être rattachés au type ammoniaque :



le groupement $(CS)^n$ correspondant au radical carbonyle $(CO)^n$.

Cette manière de voir est confirmée par la façon suivant laquelle les éthers sulfocyanhydriques se comportent avec certains hydracides. Nous n'avons encore essayé que les sulfocyanures d'éthyle et d'allyle.

Le sulfocyanure d'éthyle se combine vivement avec les acides bromhydrique et iodhydrique gazeux et secs. Il en est de même de l'essence

(1) C = 12 ; O = 16, H = 1.

(2) Ces résultats sont conformes à ceux qu'ont obtenus MM. Gal et Gauthier avec l'acide cyanhydrique. [Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. 17, (1865), p. 88 et 431.]

de moutarde, ou sulfocyanure d'allyle, avec l'acide bromhydrique gazeux. Il ne paraît pas se combiner avec l'acide chlorhydrique gazeux.

Ces bromhydrates et iodhydrates constituent des corps solides, blancs, cristallins, insolubles dans l'éther et solubles dans l'alcool. L'eau les décompose en régénérant l'éther.

L'acide iodhydrique gazeux se combine aussi avec une grande vivacité avec le sulfocyanure d'allyle; cette réaction, quand on l'exécute à la température ordinaire, est contrariée par l'échauffement très-vif que subit le liquide; celui-ci s'épaissit en formant une masse poisseuse. Nous nous proposons de reprendre l'étude de cette réaction.

Citons en terminant le fait, que l'acétonitrile, de même que le sulfocyanure d'allyle, se combine avec le bromure d'acétyle en donnant un produit cristallin.

J'espère être à même de reprendre dans quelque temps ces recherches; je pourrai alors fournir les développements nécessaires et des nombres à l'appui.

**Valeur comparée de la poule et de la cane comme pondeuses. —
Valeur comparée de l'œuf de poule et de l'œuf de cane comme
aliments, par M. A. COMMAILLE.**

1° J'ai choisi pour ces expériences trois poules et trois canes, nées à Alger, à la même époque, au mois de février.

La nourriture des six bêtes, qui vivaient en plein air, fut variée de telle sorte que chaque animal put la choisir à peu près à son goût et en quantité suffisante.

Toutefois, les canes étaient privées des bains qu'elles recherchent si avidement; malgré cela elles conservèrent une vigueur remarquable.

Elles jouissaient, poules et canes, de l'approche du mâle.

Pendant l'automne qui suivit leur naissance, les trois canes pondirent 225 œufs; et la ponte, qui eut lieu pendant trois mois consécutifs, s'arrêta pendant l'hiver pour recommencer en février et se prolonger régulièrement jusqu'à la mi-août. Ces animaux, malgré une nourriture abondante, devinrent pendant la ponte excessivement maigres, ne manifestèrent point le désir de couvrir et reprirent rapidement leur embonpoint quand l'époque du repos fut arrivée.

Les trois poules ne pondirent point pendant l'automne, mais deux d'entre elles commencèrent dès janvier. La fécondité s'arrêta en août comme pour les canes. Deux demandèrent à couvrir, sans toutefois qu'il fût satisfait à ce besoin; mais ce fut une cause de diminution du nombre des œufs recueillis.

Voici, mois par mois, la marche de la ponte pendant une année :

	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Jun.	Juillet.	Août.	Total.	Automne précédent.	Total général.	Par tête de volaille.
Poules.....	26	37	39	41	39	33	32	40	257	"	257	85,6
Canes.....	"	24	63	68	82	72	70	13	392	223	617	205,6

2° J'ai cru devoir joindre, à cet aperçu sur la fécondité, quelques expériences comparatives sur la valeur alimentaire des deux espèces d'œufs qui font l'objet de cette note.

Le poids des œufs était à peu près le même, les deux genres de volaille appartenant l'un et l'autre à de belles races.

1° *Œuf de poule*. — Poids : 60^{gr},4, qui se décomposent en : coquille et membranes de la coque : 7^{gr}, 2 ; contenu de l'œuf : 53^{gr},2 ; soit pour 100 de l'œuf total : 88,07.

Poids du contenu desséché à + 100° = 13^{gr},9 ; soit pour 100 de l'œuf total : 23,04, et pour 100 de l'œuf sans coquille : 26,04. Un gramme d'œuf représente donc 3^{gr},386 d'œuf non desséché.

Poids des cendres, rapporté à 100 grammes d'œuf sans coquille : 1^{gr},03, et à 100 grammes d'œuf sec : 3^{gr},50.

Poids de la matière grasse, rapporté aussi à 100 grammes d'œuf sans coquille : 11^{gr},27, et 100 grammes d'œuf sec : 30^{gr},0.

2° *Œuf de cane*. — Poids : 59^{gr},8, qui se décomposent en : coquille et membrane de la coque : 7^{gr},7 ; contenu de l'œuf : 52^{gr},1 ; soit pour 100 de l'œuf total : 87^{gr},12.

Poids du contenu desséché à + 100° = 15^{gr},1 ; soit pour 100 de l'œuf total : 25^{gr},25, et pour 100 de l'œuf sans coquille : 28^{gr},98. Un gramme d'œuf sec représente donc 3 grammes d'œuf cru.

Poids des cendres, rapporté à 100 grammes d'œuf sans coquille : 1^{gr},16, et à 100 grammes d'œuf sec : 3^{gr},50.

Poids de la matière grasse, rapporté à 100 grammes d'œuf sans coquille : 14^{gr},49, et à 100 grammes d'œuf sec : 50^{gr},00.

En outre, cette matière grasse, enlevée par le sulfure de carbone, possède une odeur agréable de canard rôti, tandis que celle de l'œuf de poule n'a qu'une faible odeur fade.

En somme, on a pour la composition de 100 grammes de chacun de ces œufs, débarrassés de la coquille :

	Poule.	Cane.
Matériaux séchés à $+ 110^{\circ}$, pour 100 d'œuf cru	26,01	28,98
Cendres	1,03	1,16
Matière grasse enlevée par le sulfure de carbone	11,27	14,49

L'avantage reste ainsi constamment à la cane : fécondité infiniment plus grande, équivalence alimentaire plus considérable.

Mais l'œuf de poule, par suite de l'habitude, sans doute, est plus agréable au goût, surtout à la coque. Dans ce cas, le blanc de l'œuf de cane est d'une nuance bleuâtre qui ne flatte pas l'œil ; en outre, il est plus gélatineux, mais dans maintes préparations culinaires et industrielles, l'œuf de cane peut remplacer avantageusement celui de poule.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation industrielle du brome et de l'iode.

par MM. PARAF et WANKLYN (1).

Le procédé ordinaire d'extraction du brome et de l'iode des varechs consiste à incinérer ces plantes et à en traiter les cendres. Or, disent les inventeurs, les varechs contiennent 2 à 3 p. $\frac{0}{10}$ de leur poids d'iode et ils perdent, par l'incinération, les trois quarts de cet iode ; ils proposent le mode opératoire suivant, qui donne la totalité du brome et de l'iode.

Les varechs desséchés sont traités à une température élevée par un mélange de 3 parties de soude caustique et de 1 partie de potasse caustique ; cette calcination se fait sur des plaques de plomb chauffées à leur partie inférieure. Le produit de la réaction consiste en un mélange d'oxalate, d'acétate, d'iodure et de bromure alcalins ; on sépare l'acétate par les procédés connus, puis on transforme le résidu en sel de chaux ; ce mélange d'oxalate, d'iodure et de bromure de calcium est décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, qui met en liberté les acides oxalique, iodhydrique et bromhydrique ; on évapore jusqu'à ce que l'acide oxalique se dépose à l'état cristallisé ; les

(1) Brevet n° 72875.

eaux-mères renferment tout le brome et l'iode contenus dans les varechs, à l'état d'acides bromhydrique et iodhydrique; il est facile d'en retirer le brome et l'iode.

Fabrication de la soude, par M. Walter WELDON (1).

On sait que l'acide chlorhydrique réagit sur le sulfate neutre de sodium, en produisant du chlorure de sodium et du bisulfate. Une réaction analogue a lieu, suivant l'auteur, avec l'acide fluorhydrique, et cette réaction prend un grand intérêt à cause de la possibilité d'obtenir directement de la soude caustique par la simple ébullition du fluorure de sodium avec l'hydrate de calcium ou avec la magnésie.

La fabrication que propose M. Weldon est basée sur les opérations suivantes :

1° Décomposition du chlorure de sodium par le sulfate de magnésium, soit par dissolution et refroidissement du mélange au moyen de l'appareil Carré, soit par calcination. Dans ce cas, on obtient du sulfate de sodium et de la magnésie qui est utilisée dans la troisième opération.

2° Traitement du sulfate de sodium par l'acide fluorhydrique : l'opération se fait dans des réservoirs de plomb, de caoutchouc ou de bois imprégné de paraffine; elle est très-rapide : il suffit de quelques minutes de contact entre les deux substances, pour que le dépôt de fluorure de sodium s'effectue; on le recueille, on le fait égoutter pour le séparer du bisulfate, et on le soumet à la troisième opération.

3° Décomposition du fluorure de sodium par la magnésie obtenue dans la première opération : cette décomposition se fait aussi aisément que celle du carbonate de sodium par l'hydrate de chaux. Elle donne naissance à de la soude caustique et à du fluorure de magnésium.

4° Le fluorure de magnésium ainsi obtenu est traité par le bisulfate de sodium provenant de la seconde opération : il se forme ainsi de l'acide fluorhydrique, du sulfate de sodium et du sulfate de magnésium; ces trois substances rentrent dans la fabrication.

Selon l'auteur, ce procédé de fabrication de la soude est très-économique : il ne nécessite que peu de combustible et point d'appareils dispendieux, et permet de transformer en quelques heures le sel marin en soude caustique; il ne donne lieu à aucun déchet; tous les produits employés ou obtenus dans le cours des opérations rentrent successivement dans la fabrication.

(1) *Mechan. Magaz.*, sept. 1866, p. 150; *Dingl., Polyt. Journ.*, t. CLXXXII, p. 228.

M. Weldon pense pouvoir prochainement faire connaître les résultats industriels d'un autre procédé qui consiste à décomposer le fluorure de sodium par la vapeur d'eau; on sait que la décomposition du chlorure de sodium par la vapeur d'eau est difficile, sinon impossible en grand. D'après M. Weldon, celle du fluorure est très-facile et permettra peut-être de préparer industriellement la soude sans passer par le sulfate. — Le fluorure de sodium serait préparé soit par le procédé ci-dessus mentionné, soit par la décomposition du chlorure de sodium au moyen du gaz fluorhydrique, qui détermine promptement la précipitation du fluorure de sodium dans une solution saturée de sel marin.

Extraction du mercure par voie humide, par M. R. WAGNER (1).

Dans les minerais de mercure ne contenant que 2 à 3 p. $\frac{0}{10}$ de mercure à l'état de sulfure, on peut extraire ce métal par voie humide, en se fondant sur la solubilité du sulfure de mercure dans les sulfures alcalins, équivalent à équivalent. L'auteur emploie une solution de sulfure de baryum (50 grammes par litre), avec laquelle il fait digérer, à chaud, le minerai de sulfure de mercure. 1 litre de cette solution dissout 60 à 65 grammes de cinabre qu'elle abandonne à l'état de sulfure noir lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique en même temps qu'on obtient du chlorure de baryum comme produit accessoire. Le sulfure de mercure peut être alors traité à la manière ordinaire.

De l'emploi de l'amalgame de sodium pour l'extraction de l'or et de l'argent, par M. E. SILLIMAN (2).

L'amalgame de sodium renfermant 2 p. $\frac{0}{10}$ de sodium cristallise facilement en prismes ou en aiguilles, dont le point de fusion est au-dessous de 100° C.; un amalgame renfermant 4 p. $\frac{0}{10}$, ou plus de sodium, est solide, dur, cassant, remarquablement peu fusible et exigeant pour cela une température presque aussi élevée que celle nécessaire pour fondre le sodium pur. L'emploi du mercure renfermant une petite quantité de sodium a été indiqué à la fois et presque simultanément par M. Crookes de Londres et par M. H. Wurtz de New-York (3). M. Silliman a expérimenté avec soin l'usage de cet amalgame et les avantages qui en résultent. En opérant sur 525 livres de minerai

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 23 (1866), n° 9.

(2) *Chemical News*, oct. 1866, n° 358, p. 170.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, oct. 1866, p. 348.

quartzeux très-pauvre, ne renfermant par tonne que pour 13,56 dollars d'or et pour 1,33 dollars d'argent et correspondant en tout à une valeur de 14,89 dollars, il parvint à retirer par tonne une valeur de 14,03 dollars de métaux précieux, c'est-à-dire pratiquement à peu près la totalité de la teneur du minerai.

En opérant sur un quartz beaucoup plus riche, il trouve que tandis que l'emploi du mercure seul ne fournit en moyenne que 60 p. $\%$ et souvent beaucoup moins de l'or réellement contenu dans le minerai, l'usage du mercure, associé à une petite proportion de sodium, permet de retirer facilement 80 p. $\%$ de l'or, produisant ainsi un rendement supérieur de plus de 20 p. $\%$, tout en empêchant la déperdition du mercure. M. Silliman est d'avis que l'action du sodium tient, d'un côté, à une cause électrique, en rendant le mercure très-électropositif à l'égard des métaux précieux électronégatifs, et d'un autre côté à sa propriété de prévenir et d'empêcher la granulation et la pulvérisation du mercure, qui entraîne des pertes très-considérables de ce métal.

Préparation des iodures alcooliques, par M. WANKLYN (1).

On prépare très-facilement l'iodure d'éthyle ou de méthyle en traitant l'iodure de potassium ou de sodium par son poids d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique dans l'alcool ou dans l'esprit de bois et en distillant ce mélange dans une cornue; le produit distillé contient l'iodure alcoolique que l'on précipite au moyen de l'eau.

On réussit également bien en distillant les iodures alcalins avec de l'acide phosphorique et de l'alcool ou avec l'acide phosphovinique que l'on obtient comme résidu de la préparation ordinaire de l'iodure d'éthyle.

Utilisation des résidus de la préparation de la rosaniline,
par M. PARAF (2).

Les résidus de la préparation de la rosaniline renferment, suivant M. Paraf :

Une matière colorante ponceau.
— — violette.
— — puce.

De l'arsénite de calcium.

De l'arséniate de calcium.

(1) Brevet n° 73160.

(2) Brevet n° 7315.

Des matières charbonneuses.

Une série de traitements convenables, à l'acide chlorhydrique, suffit pour séparer ces diverses matières les unes des autres, et pour les rendre utilisables pour l'industrie des toiles peintes.

On commence par faire digérer à froid les résidus bruts avec l'acide muriatique du commerce, dans la proportion de 30 p. de résidu pour 16 d'acide.

Quand on juge que l'action dissolvante de l'acide est complètement épuisée, on filtre et on neutralise exactement la solution filtrée par de l'eau de chaux; on obtient ainsi un précipité d'un beau rouge, qui est applicable directement en teinture ou en impression; les eaux-mères de ce précipité renferment une très-forte proportion d'arsénite ou d'arséniate de calcium.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique froid est traité par ce même acide chaud; dans ces conditions, les matières colorantes violette et puce entrent en dissolution; on filtre, on précipite par l'eau de chaux et on recueille la matière précipitée pour l'utiliser comme violet ou grenat; les eaux-mères de ce second précipité renferment, comme les premières, de l'arsénite et de l'arséniate de calcium; on mélange les deux solutions et on les évapore; les sels ainsi obtenus servent avantageusement comme sels à bouser.

Les matières colorantes rouge, puce, violette, dont on vient d'indiquer la préparation, sont partiellement solubles dans l'acide sulfureux; cette solution, débarrassée par l'ébullition de l'excès d'acide sulfureux qu'elle renferme, teint avec la plus grande facilité, et en nuances très-pures, les fils ou tissus de laine et de soie. Les résidus de la dissolution sulfureuse peuvent servir de laques pour papiers peints.

Noir d'aniline, par M. HIGGIN (1).

Le but que s'est proposé M. Higgin a été, comme il le dit dans son brevet, « l'obtention du noir et du gris d'aniline au moyen de l'acide chromique à l'état naissant et produit de quelque manière que ce soit. »

On sait que l'action de l'acide chromique sur l'aniline est très-énergique et qu'il suffit de mélanger du chlorhydrate d'aniline à du bichromate de potassium pour que l'oxydation de l'aniline ait lieu; un pareil mélange ne saurait donc être employé avec succès. M. Higgin a eu

(1) Brevet n° 73054.

l'idée d'imprimer sur tissu, non pas un chromate, mais un mélange capable, selon lui, de donner naissance à de l'acide chromique.

Les formules qu'il donne sont les suivantes :

A. — Dissoudre dans 80 litres d'eau bouillante :

3 kil. de bichromate de potassium ;

9 kil. 200 de sulfate de sodium cristallisé ;

4 kil. d'acide sulfurique ($D = 1.85$),

Quand le tout est dissous, on ajoute de l'arséniate de sodium tant qu'il se forme un précipité ; on lave ce précipité et on le laisse égoutter.

Au lieu d'arséniate on peut employer le tungstate de sodium.

B. — On prépare la même dissolution que ci-dessus et on la précipite par la soude caustique ; puis on mélange l'oxyde de chrome ainsi obtenu avec le précipité formé par l'arséniate de sodium dans une solution de 6 kil. de sulfate ferreux.

C. — Même préparation, mais on remplace le sulfate ferreux par 6 kil. de sulfate de cuivre et on précipite par la soude en place d'arséniate.

D. — On mélange les deux solutions suivantes et on lave le précipité formé :

1. 3 kil. d'acide arsénieux ;

2 kil. 170 de soude caustique ($D = 1.350$) ;

50 lit. d'eau.

2. 3 kil. de bichromate de potassium ;

1 kil. 800 de sulfurique ;

50 lit. d'eau.

Pour préparer la couleur d'impression, on fait bouillir 10 litres d'empois d'amidon avec 1 litre de l'un des précipités formés dans les formules A. B. C., ou 1/2 litre du précipité D. ; puis on ajoute 200 gr. de chlorate de potassium, et à froid 800 gr. de chlorhydrate d'aniline.

Les pièces imprimées subissent le traitement ordinaire des noirs d'aniline.

En résumé, on voit que le procédé de M. Higgin consiste à remplacer le sulfure de cuivre dans le noir de Lauth par de l'oxyde ou de l'arséniate de chrome plus ou moins mélangé d'oxyde de cuivre ou d'arséniate de fer.

L'expérience prouvera si ce remplacement est économique ou s'il présente quelque avantage réel. L'emploi des sels de chrome a été indiqué depuis longtemps, mais il n'a pas donné de résultats convenables. Dans le cas particulier de l'oxyde de cuivre, il est certain pour nous que l'on retrouvera les inconvénients du procédé Lightfoot, car l'oxyde

de cuivre se dissout dans le chlorhydrate d'aniline en quantité suffisante pour attaquer les racles d'acier.

Quant à l'idée qui a dirigé M. Higgin, à savoir la formation de l'acide chromique, au moyen d'un mélange de chlorate de potassium et de chlorhydrate d'aniline, agissant sur l'oxyde ou l'arséniate de chrome, elle nous paraît présenter peu de chance de réussite; jusqu'ici, personne n'a fait connaître la formation de l'acide chromique dans des conditions analogues.

Il nous paraît plus probable que le noir développé dans les réactions de M. Higgin est réellement le noir d'aniline et que l'oxyde ou l'arséniate de chrome, si réellement il est actif, n'agit pas autrement que les composés de fer ou de cuivre.

Moyen de rendre le violet Hofmann soluble dans l'eau,

par M. DUPREY (1).

Le violet Hofmann est préparé, on le sait, par l'action de l'iodure d'éthyle sur la rosaniline; il se forme ainsi de l'iodhydrate d'éthyle-rosaniline insoluble dans l'eau.

Pour rendre ce violet soluble dans l'eau, on décompose l'iodhydrate d'éthyle-rosaniline par un excès de soude caustique bouillante; la base ainsi obtenue est redissoute dans l'acide dont on veut préparer le sel.

La matière ainsi obtenue est complètement soluble dans l'eau et est précipitée de sa solution au moyen du sel marin ou du sulfate de sodium; elle se présente alors avec l'aspect métallique et vert doré de la plupart des couleurs d'aniline.

Garancine modifiée, par MM. DOLLFUS, MIEG et C^e (2).

Le produit ainsi nommé est préparé par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur la garancine commerciale. Le but de ce traitement est de neutraliser l'acide sulfurique que cette garancine renferme toujours, et, d'autre part, de modifier les combinaisons calcaires qui s'y trouvent.

Pour réaliser cette opération, on se sert d'une cuve au fond de laquelle arrive un tuyau de vapeur, recouvert d'une couche d'eau de 3 centimètres environ. Un plateau percé de trous est fixé dans l'intérieur de la cuve et reçoit un mélange de 7 kilogr. de chaux et de 1^{kil},500 de sulfate d'ammoniaque.

(1) Brevet n° 73075.

(2) Dingler's, *Polytech. Journ.*, t. CLXXX, p. 237.

Enfin, au-dessus de ce plateau se trouve un réservoir en erblanc dont le fond est également percé de trous et dans lequel on étend la garancine à traiter, sur une épaisseur de 30 centimètres. Lorsque le tout est ainsi disposé, on étend une toile au-dessus de la garancine, puis la cuve est surmontée d'un couvercle, et on fait arriver la vapeur; sous l'influence de cette température le gaz ammoniac se développe, traverse la garancine et exerce ainsi sur elle son action neutralisante.

La *garancine modifiée* donne des nuances beaucoup plus vives, plus nourries et plus solides que la garancine ordinaire; la différence est surtout remarquable dans les violets.

Moyen de reconnaître la présence d'un acide gras libre dans les huiles, par M. JACOBSEN (1).

Il arrive fréquemment dans le commerce qu'on falsifie les huiles avec des acides gras; la rosaniline et ses sels constituent un moyen très-simple de reconnaître cette falsification.

La fuchsine est complètement insoluble dans les huiles; elle se dissout au contraire très-facilement dans les acides gras. Si donc l'huile à essayer prend avec la fuchsine une coloration rouge, on peut en conclure qu'elle a été falsifiée.

Le meilleur moyen de faire cet essai, consiste à préparer une dissolution alcoolique de fuchsine et d'en ajouter quelques gouttes à l'huile suspecte; on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool, puis on examine la couleur du mélange; dans le cas où l'on aura opéré avec une huile complètement pure, on n'observera aucune coloration: la fuchsine se sera déposée au fond du tube dans lequel l'essai a été fait. Si, au contraire, l'huile renferme des acides gras libres, ou si elle est très-rance, elle se sera colorée en rouge plus ou moins foncé selon la proportion des matières étrangères qui s'y trouvent.

(1) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXII, p. 428.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 JANVIER 1867.

Présidence de M. Troost.

M. DEBRAY, nommé président annuel dans la séance précédente, exprime ses regrets de ne pouvoir assister à la séance par suite d'une indisposition.

M. TISSANDIER fait hommage à la Société, au nom de M. CAMINADE, à Orléans, d'une brochure imprimée, intitulée : *Application de la racine de luzerne à la fabrication de la pâte à papier*, et présente divers échantillons à l'appui. M. TISSANDIER rend ensuite compte des analyses qu'il a faites de ces produits.

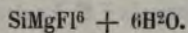
M. MAUMENÉ adresse à la Société le tirage à part d'un article publié par lui dans le *Journal de Viticulture pratique* (novembre 1866), et intitulé : *Observations critiques au sujet des études sur le vin, ses maladies, les causes qui les provoquent et le nouveau procédé de M. Pasteur pour conserver et vieillir les vins*.

M. BERTHELOT expose ses recherches sur la synthèse pyrogénée du toluène et de divers produits contenus dans le goudron de houille.

M. BERTHELOT expose ensuite une nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues. Ces synthèses ont été réalisées en partant des carbures soumis à l'action de l'hyperpermanganate de potasse.

M. FRIEDEL parle, d'après une lettre reçue par M. Chydenius, d'un séléniure de cuivre, d'argent et de thallium trouvé en Norwège et analysé par M. NORDENSKIÖLD. Sa teneur en thallium est de 17 p. $\frac{0}{10}$.

M. FRIEDEL rend compte de l'analyse et des déterminations cristallographiques qu'il a faites sur le fluosilicate de magnésie préparé en grand et obtenu en cristaux volumineux par M. KESSLER. Ces cristaux dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de $107^{\circ}, 50'$. Ils renferment :



SÉANCE DU 1^{er} FÉVRIER 1867.

Présidence de M. Debray.

MM. COMMAILLE, à Marseille, et VELTER, à Grignon, sont élus membres non résidents.

M. JOULIN fait hommage à la Société d'une brochure imprimée sur les potasses et les soudes de Stassfurt, qui est le tirage à part des articles publiés successivement dans le *Bulletin* de la Société en 1865 et 1866.

M. CORENWINDER fait hommage à la Société de son quatrième mémoire imprimé : *Sur les fonctions des feuilles*.

M. OPPENHEIM communique l'extrait d'une lettre de M. A. KÉKULÉ sur le nitroluène. Les expériences de l'auteur l'amènent à conclure qu'il n'existe pas actuellement deux *nitroluènes isomères*. Le composé cristallisé de M. Jaworsky serait le seul composé défini.

M. GRIMAUZ présente quelques observations afférentes à l'état des toluidines; d'après M. Coupier, la toluidine solide ne fournit pas de matières colorantes.

M. CRYDENIUS communique le résultat de ses recherches sur le cétène et ses dérivés. L'auteur a obtenu les corps bromés $C^{16}H^{32}Br^2$ et $C^{16}H^{31}Br$; du cétène monobromé il a dérivé un nouveau carbure $C^{16}H^{30}$ qu'il nomme *cétylène*.

M. DEBRAY rend compte des expériences qui lui ont permis de réaliser artificiellement la production de l'atacamite $CuCl + 3(CuO, H_2O)$ en poudre cristalline.

SÉANCE DU 15 FÉVRIER 1867.

Présidence de M. Debray.

M. MARIGNAC adresse à la Société un mémoire imprimé ayant pour titre : *Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic* (Genève, janvier 1867).

M. ÉMILE MARTIN fait hommage à la Société d'une brochure ayant pour titre : *Mémoires et débats sur les grands principes des sciences physiques* (1^{re} livraison).

Au nom d'une commission composée de MM. CARLET, AIMÉ GIARD et E. WILLM, M. CARLET lit un rapport sur la gestion du trésorier pendant l'exercice 1866. Les conclusions qui proposent d'approuver les comptes et d'adresser des remerciements à M. EUGÈNE CAVENTOU, trésorier, sont adoptées à l'unanimité.

M. C. LAUTH, au nom de M. CAMILLE KORCHLIN, présente quelques re-

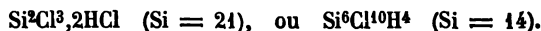
cherches sur les propriétés comparées, au point de vue tinctorial, de l'alizarine non distillée ou distillée.

M. LAUTH parle ensuite des résultats obtenus par M. OSCAR SCHEURER à l'aide d'un nouveau procédé, encore secret, et relatif à l'emploi de la garance par application directe.

M. GAUTIER rend compte de la production d'une combinaison d'acide chlorhydrique avec l'acide cyanhydrique.

M. WURTZ expose ses recherches sur la production d'un carbure isomérique, sinon identique, avec le butylène, en faisant réagir : 1° le zinc-méthyle sur l'iodure d'allyle; 2° en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'allyle et d'iodure de méthyle.

M. FRIEDEL, en son nom et en celui de M. LADENBURG, expose des recherches sur le composé découvert par MM. WOEHLER et BUFF, et auquel ces savants ont attribué la formule :



MM. FRIEDEL et LADENBURG pensent que ce composé doit être représenté par la formule

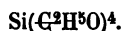


Les nombres fournis par l'analyse et la densité de vapeur du composé satisfont également à cette formule.

En faisant réagir ce corps sur l'alcool absolu, les auteurs de la communication ont obtenu un corps qui peut être représenté par la formule :



le chlorure de silicium SiCl^4 donnant, comme on sait,



Le composé de MM. WOEHLER et BUFF correspondrait, dans la série des composés du silicium, au chloroforme



M. GRIMAUD rend compte des recherches entreprises en commun avec M. C. LAUTH sur les dérivés chlorés du xylène. Les auteurs ont obtenu le *xylène monochloré*. Ce corps, bouilli avec une dissolution d'azotate de plomb, donne naissance à l'aldéhyde tolylique $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$. Il est naturel de considérer le xylène monochloré comme l'éther chlorhydrique de l'alcool tolylique.

(1) Si = 28; Cl = 35,5; H = 1.

Les auteurs ont obtenu le *xylène bichloré* $C^8H^8Cl^2$ en très-beaux cristaux et s'occupent de l'étude de ses réactions.

M. FRIEDEL communique la description d'un nouvel appareil pour le chauffage au gaz des creusets, etc., appareil construit par M. Perrot de Genève. La température élevée que peut fournir cet appareil, *qui n'exige pas un courant d'air forcé*, permet la fusion facile et rapide de plusieurs kilogrammes de métaux précieux. Ce fourneau à gaz a fonctionné à Genève avec succès et l'auteur pense que l'industrie pourra tirer parti de ses dispositions.

RAPPORT SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER POUR L'EXERCICE 1866⁽¹⁾

AU NOM D'UNE COMMISSION COMPOSÉE DE

MM. AIMÉ GIRARD, ÉD. WILLM et CARLET, rapporteur.

MESSIEURS,

En jetant les yeux sur le relevé des comptes de notre trésorier pour l'année 1866, vous pourrez constater une augmentation notable dans l'actif de notre Société.

En premier lieu, le nombre des membres s'est accru de 28 dont 3 seulement sont membres non résidants, ce qui porte le nombre des membres à 288, dont 161 membres résidants et 127 membres non résidants.

Le total des droits d'admission et cotisations perçus cette année s'est élevé à 7053 fr., et il n'avait été en 1865 que de 6221 fr. La différence en faveur de 1866 est de 832 fr. Il faut remarquer néanmoins qu'à mesure que le nombre des membres s'accroît, on voit augmenter aussi le chiffre des cotisations en retard. Ce chiffre atteint malheureusement des proportions considérables, et nous pensons qu'il n'est pas inutile de le porter à la connaissance des membres de la Société. A la fin de l'exercice de 1865 il était de, par suite de retard de paiement des cotisations, 1236 fr. A la fin de 1866 la somme est plus forte; elle atteint 1554 fr. Espérons que ce court exposé sera pour nos collègues retardataires un motif de se hâter de liquider leur dette vis-à-vis de la Société.

Cette année, 5 membres ont versé la somme de 300 fr. à titre de souscripteurs perpétuels, ce qui porte leur nombre total à 15.

L'actif de la Société au 1^{er} janvier 1866 se composait de 40 obligations de chemins de fer et d'une somme de 2640 fr. 28 cent. formant un total de 14,642 fr. 28 cent. Il a été acheté dans le courant de l'année 13 obligations nouvelles pour la somme de 3959 fr. 90 cent., et il reste en caisse, au 1^{er} janvier 1867, une somme de 896 fr. 40 cent., ce qui porte l'actif de la Société, au 1^{er} janvier 1867, à 17,008 fr. 40 cent., soit une augmentation de 2366 fr. 12 cent. pour l'exercice de 1866.

Les recettes de l'année 1866 s'élèvent à la somme de 8918 fr., laquelle ajoutée aux 2640 fr. 28 cent. qui étaient en caisse au 1^{er} jan-

(1) Le rapport sur les comptes pour l'exercice 1865, inséré dans le *Bulletin*, t. v, p. 82 (1866), portait par suite d'une erreur typographique, *exercice* 1866.

vier, donne un total de 11,568 fr. 28 cent., se décomposant comme l'indique le tableau annexé au rapport.

Recettes. — Les sommes perçues en 1865 n'avaient été que de 7579 fr. 80 cent., ce qui donne pour l'année 1866 un excédant de 4348 fr. 12 cent.

Dépenses. — Les dépenses s'élèvent à la somme de 10671 fr. 90 cent., qui, avec la somme de 896 fr. 40 cent. qui reste en caisse, donnent le total de 11,568 fr. 28 cent. Ces dépenses se subdivisent ainsi que l'indique le tableau.

Jetons de présence. — Au 1^{er} janvier 1866 il y avait en caisse 650 le trésorier en a reçu des membres enayement de parts de cotisations..... 373

Total..... 933

Il en a été distribué dans l'année..... 419

Il en reste en caisse au 1^{er} janvier 1867..... 514

RECETTES DE L'EXERCICE 1866.

Reliquat de 1865.....	2,640 ^{fr} , 28
Droits d'admission et cotisations des membres résidants.....	3,323 »
Droits d'admission et cotisations des membres non résidants.....	3,730 »
Souscriptions perpétuelles.....	1,500 »
Intérêts des obligations appartenant à la Société (1).....	375 »
Total des recettes.....	11,568 ^{fr} , 28

DÉPENSES DE L'EXERCICE 1866.

Location de la salle.....	800 ^{fr} , »
Traitement de l'agent.....	400 »
Frais de renouvellement.....	67 »
Dépenses diverses, impressions, affranchissements.....	453 25
Abonnements au <i>Bulletin</i> de la Société.....	3,216 50
Achat des leçons pour les membres de la Société....	1,775 25
Emploi de fonds pour l'achat de 13 obligations....	3,959 90
Total des dépenses.....	10,671 ^{fr} , 90
Excédant des recettes.....	896 40
Total égal.....	11,568 ^{fr} , 30

(1) Le semestre d'intérêts échu au 1^{er} janvier 1866 a été porté par anticipation au budget de 1865.

En résumé, la situation financière de la Société est satisfaisante. Nous vous proposons, Messieurs, d'approuver les comptes de votre trésorier pour l'année 1866, et de lui voter des remerciements pour les services qu'il rend à la Société.

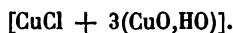
Signé : Aimé GIRARD, E. WILLM et CARLÉ, rapporteur.

Les conclusions de ce rapport ont été adoptées en séance à l'unanimité.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'oxychlorure de cuivre hydraté artificiel (atacamite),
par M. H. DEBRAY.

J'ai tenté quelques expériences dans le but de reproduire l'atacamite ou oxychlorure de cuivre hydraté



Deux de ces expériences m'ont donné cette substance sous forme de poussière cristalline d'une belle couleur verte.

Le premier moyen consiste à chauffer vers 200° de l'azotate tribasique de cuivre insoluble avec une dissolution concentrée de sel marin. La transformation s'effectue en quelques heures. Cet azotate paraît être le seul des sels basiques de cuivre qui se prête à cette expérience, je n'ai point réussi, en effet, à obtenir d'oxychlorure de cuivre en remplaçant l'azotate par le carbonate basique de cuivre, le sulfate basique (*brochantite*) et le phosphate basique (*libéthénite*). Le carbonate noircit en se décomposant, les deux autres sels n'ont éprouvé, après 7 ou 8 heures de contact avec le sel marin à 200°, aucune altération sensible.

Le second moyen qui a réussi consiste à chauffer vers 100° le sulfate de cuivre ammoniacal avec un excès d'une dissolution concentrée de sel marin; l'ammoniaque est chassée et il se précipite une poudre cristalline facile à laver. La liqueur se décolore complètement et, si on la traite par l'acide sulfhydrique, on n'obtient pas de précipité, mais seulement une faible coloration. Le cuivre est donc précipité totalement dans ces circonstances.

Il est remarquable que cette réaction ne puisse s'opérer qu'en présence des chlorures alcalins, de potassium ou de sodium; le chlorhydrate d'ammoniaque ne la produit point. J'ai analysé le précipité cristallin obtenu par le sulfate de cuivre ammoniacal et le sel marin; il contient :

	Trouvé		Calculé.
	I.	II.	Atacamite.
Cl	16,4	16,2	16,5
Cu	58,7	58,1	59,5

Pour le précipité obtenu dans le premier mode de traitement, je me suis contenté de doser le chlore.

L'expérience a donné 16,2 p. 0/0.

Sur le nitrotoluène, par M. A. KEKULÉ.

(Extrait d'une lettre à M. Oppenheim.)

J'ai soumis à une nouvelle étude le nitrotoluène de M. Jaworsky. Ce corps m'a fourni la quantité théorique de toluidine solide, et par l'oxydation, de l'acide nitrodracylique. Le nitrotoluène liquide fournit ces substances en quantités moindres et souillées d'impuretés; ce nitrotoluène n'a pas de point d'ébullition fixe. Je pense que le corps de M. Jaworsky est le véritable nitrotoluène, et je considère comme très-probable que le nitrotoluène liquide n'est pas l'isomère de la substance cristallisée, mais bien celle-ci mêlée à des impuretés. Je continue mes recherches sur ce sujet (1).

Recherches sur le chlorure de benzyle, par MM. Charles LAUTH et Edouard GRIMAUX.

M. H. Deville a découvert en 1841 le toluène chloré C_7H_7Cl , en distillant le toluène dans un courant de chlore. M. Cannizzaro a montré que ce toluène chloré est identique avec le chlorure de benzyle, et il a pu transformer celui-ci en acétate de benzyle, par suite en alcool benzylique, en hydruure de benzoyle, etc

Dans l'intention de réaliser la production industrielle de l'hydruure de benzoyle et de l'acide benzoïque, nous avons dû nous occuper de préparer facilement et en grande quantité le chlorure de benzyle et d'arriver à la formation des deux composés que nous cherchions sans passer par l'acétate et l'hydrate de benzyle. Nous sommes arrivés à ce but, et l'étude des réactions du chlorure de benzyle fait l'objet de cette note.

On prépare facilement le chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$ en modifiant le procédé de Cannizzaro. Le toluène est mis en ébullition dans un ballon communiquant d'une part avec un réfrigérant de Liebig, qui permet aux vapeurs de se condenser et de refluer, d'autre part avec un tube qui amène le courant de chlore au milieu des vapeurs de toluène. Si le ballon est complètement rempli des vapeurs de l'hydrocarbure, le chlore est immédiatement absorbé, quelle que soit la rapidité avec laquelle il se dégage; il se forme instantanément de grandes quantités d'acide chlorhydrique.

(1) M. Grimaux a fait observer, au sujet de cette communication, que M. Coupier n'a pas pu dériver de matières colorantes de la toluidine solide.

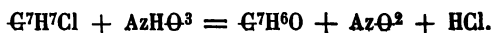
(Rédaction.)

L'action du chlore sur le toluène ne doit pas être épuisée; lorsqu'il s'est formé une proportion notable de chlorure de benzyle, le point d'ébullition du liquide s'élève; les vapeurs sont un mélange de toluène et de chlorure de benzyle, et il se produit alors des dérivés plus chlorés du toluène. Aussi faut-il maintenir la température des vapeurs entre 110 et 140°, et lorsque ce chiffre est dépassé, distiller le produit et recueillir les portions qui passent avant 170° pour les soumettre de nouveau à l'action du chlore.

Sans s'inquiéter de la température des vapeurs, on peut compter qu'il faut faire marcher l'appareil pendant trois ou quatre heures environ pour 100 grammes de toluène. En épuisant l'action du chlore sur les portions qui passent avant 170°, on recueille, après quelques rectifications, jusqu'à 91 p. $\frac{0}{100}$ du toluène employé en chlorure de benzyle distillant entre 170 et 180° avec un point d'arrêt très-long entre 175 et 178°. On sait que le chlorure de benzyle pur bout à 176° (Cannizzaro).

On n'arrive pas à éviter entièrement la formation des dérivés plus chlorés qui restent dans l'appareil distillatoire sous la forme d'une huile noire, épaisse, irritant vivement les yeux, et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

Réactions du chlorure de benzyle. — Le chlorure de benzyle, chauffé pendant 2 heures avec son poids d'acide azotique à 27°, étendu de 10 fois son volume d'eau, se transforme en hydrure de benzyle :



On distille la moitié de l'eau, on recueille l'huile qui surnage, on la lave et on l'agite avec du bisulfite de soude; elle s'y combine immédiatement; on lave la combinaison de bisulfite de benzoyl-sodium à l'alcool pour enlever le chlorure de benzyle en excès, et de cette combinaison on extrait l'hydrure de benzyle parfaitement pur. Les eaux-mères de la préparation retiennent de l'acide benzoïque, produit d'une oxydation plus avancée.

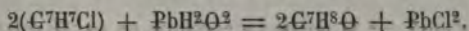
Pour empêcher cette formation d'acide benzoïque et augmenter le rendement en hydrure, il a été nécessaire de modifier ce mode opératoire. Il faut éviter l'action sur l'hydrure de benzyle du mélange de l'acide chlorhydrique produit dans la réaction et de l'acide azotique en excès, qui donnent de l'eau régale. On y arrive en employant l'azotate de plomb et en faisant traverser l'appareil par un courant de gaz carbonique.

En prenant 14 grammes d'azotate de plomb, 100 grammes d'eau et

40 grammes de chlorure de benzyle, soumettant à l'ébullition pendant une heure dans un ballon en communication avec un appareil à reflux de Liebig, on obtient un rendement très-avantageux; avec 40 grammes de chlorure de benzyle, nous avons eu 44 grammes de sulfite de benzoyl-sodium correspondant à 6^{sr},15 d'essence d'amandes amères; le rendement théorique (en admettant que le chlorure de benzyle est parfaitement pur) est de 45 grammes de bisulfite de benzoyl-sodium correspondant à 8^{sr},4 d'essence.

L'acétate de benzyle, soumis à l'action de l'acide azotique, fournit également de l'hydruure de benzoyle.

Nous avons étudié quelques autres réactions du chlorure de benzyle. Maintenu en ébullition avec de l'oxyde de plomb récemment précipité, il donne naissance à de l'alcool benzylique



Chauffé pendant une heure avec du phénate de potassium en solution alcoolique (molécule à molécule), il se transforme en *phénate de benzyle*. On sépare le chlorure de potassium par le filtre : on chasse l'alcool par la distillation et on obtient une huile épaisse qui se concrète au bout de quelque temps. On redissout ce produit dans l'alcool et on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur ait l'aspect d'une émulsion laiteuse. Le lendemain elle est remplie de cristaux qui constituent le phénate de benzyle.

Le *phénate de benzyle* $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$, ou oxyde mixte de phényle et de benzyle, cristallise en écailles nacrées légèrement colorées. Son odeur est agréable, surtout à chaud. Il fond déjà au-dessus de 40° et peut rester longtemps à la température ordinaire avant de se solidifier de nouveau. On détermine tout de suite sa solidification en le touchant avec une baguette qui a touché le phénate solide. Une température élevée le décompose.

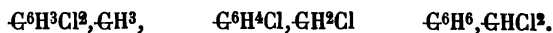
Nous avons aussi préparé le valérate de benzyle, mais cet éther se décompose par la distillation.

Le chlorure de benzyle, chauffé à 115° en vase clos avec de la rosaniline ou du chlorhydrate de rosaniline en solution alcoolique, fournit une matière colorante violette d'une nuance très-belle. On n'arrive à une couleur suffisamment violette qu'en répétant deux ou trois fois l'action du chlorure de benzyle. Ce violet se présente sous la forme d'une masse sèche, à reflets brillants, d'un vert bronzé. Il est insoluble dans l'eau.

La base, mise en liberté par la soude, est incolore au moment de la précipitation ; elle ne tarde pas à bleuir à l'air.

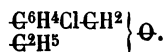
D'après les recherches de M. Cannizzaro et celles que nous avons faites, on voit que le chlorure de benzyle est un corps qui réagit nettement et perd facilement son chlore par double décomposition.

Chlorobenzol. Les produits chlorés qui restent dans l'appareil distillatoire après qu'on a retiré le chlorure de benzyle ont été rectifiés, et on a recueilli les portions qui distillent entre 200 et 210°. On sait que trois dérivés bichlorés du toluène sont possibles (Kekulé) :

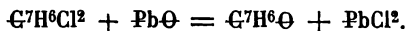


Le dernier est le chlorobenzol, qui bout à 206° (Cahours).

Le corps $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}, \text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}$ est le chlorure de benzyle chloré qui bout vers 202° et dont la constitution a été rendue évidente par M. Naquet, qui l'a transformé par la potasse alcoolique en oxyde mixte de chlorobenzyle et d'éthyle



Les produits que nous avons recueillis entre 200 et 210° renferment du chlorobenzol ; car chauffés avec de l'oxyde plomb, ils ont fourni de l'hydruure de benzoyle



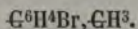
On s'explique ainsi comment, il y a quelques années, M. Beilstein avait pu conclure à l'identité du chlorobenzol et du toluène bichloré, identité qui n'existe pas, ainsi que l'a vu M. Naquet, lorsqu'on prépare à froid le toluène bichloré. Il est probable cependant que ses isomères se forment en même temps et que les proportions dans lesquelles ils sont mélangés varient suivant les conditions de température.

Sur le bromure de benzyle, par MM. Ch. LAUTH et Ed. GRIMAU.

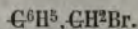
Nous avons montré (1), ainsi que MM. Fittig et Kekulé, que le toluène bromé, obtenu en faisant agir le brome sur le toluène, résiste à l'action de l'acétate de potassium, de l'ammoniaque, de la potasse alcoolique, et même de la potasse en fusion. Par conséquent, il ne présente aucun des caractères d'un éther bromhydrique. M. Kekulé a préparé le bromure de benzyle par l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool benzylique, et a indiqué les différences profondes qui séparent ces

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. vi, p. 347 (1866).

deux composés. Suivant sa théorie, l'isomérisie s'explique de la manière suivante :



Toluène bromé.



Bromure de benzyle.

De son côté, M. Beilstein ayant annoncé que dans l'action du chlore sur le toluène on plaçait le chlore dans la chaîne centrale si l'on opérait à froid, et dans la chaîne latérale si l'on opérait à la température de l'ébullition, il était intéressant de préparer le bromure de benzyle par la simple action du brome sur le toluène.

On y parvient en faisant arriver les vapeurs de brome dans les vapeurs de toluène; par la rectification, on sépare d'abord l'hydrocarbure non attaqué, et la majeure partie du produit passe entre 195° et 205°. M. Kekulé fixe le point d'ébullition du bromure de benzyle à 202°. En recueillant les portions qui ont distillé entre 200° et 204°, on a le bromure de benzyle. En effet, chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, il dépose du bromure de potassium et fournit de l'acétate de benzyle; la réaction est très-prompte et plus rapide qu'avec le chlorure de benzyle. Comme celui-ci, il donne de l'hydrure de benzoyle, si on le traite à chaud par l'acide azotique étendu.

Dans la formation du bromure de benzyle, il ne se produit pas son isomère le toluène bromé; il bout à 181°, et on ne recueille que quelques gouttes de liquide entre 170 et 195°. De même dans la préparation du chlorure de benzyle, nous n'avons pas observé la formation du toluène chloré, $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}, \text{CH}^3$, qui distille à 158°. Les vues de M. Beilstein sont donc confirmées.

Nous nous proposons d'étudier l'action du chlore à chaud sur le xylène (diméthyl-phényle), et sur le cumène du goudron de houille (triméthyl-phényle), pour préparer les alcools correspondants et leurs dérivés.

Sur les propriétés oxydantes des homologues de la benzine,

par M. BERTHELOT.

J'ai observé que plusieurs des carbures volatils du goudron de houille ont la propriété de décolorer l'indigo, comme le fait l'essence de térébenthine.

Cette propriété est surtout marquée dans le toluène : je m'en suis assuré sur un échantillon très-pur, préparé industriellement par M. Coupier. Il suffit d'agiter avec ce carbure une solution très-étendue et tiède d'indigo pour la voir bientôt se décolorer. L'action est sensiblement plus lente qu'avec l'essence de térébenthine.

La benzine possède la même propriété, mais à un degré très-faible; son action est lente, quoique facile à reconnaître dans des épreuves faites par comparaison avec des solutions très-étendues d'indigo, abandonnées à la lumière, dans des fioles ouvertes, et dans les mêmes conditions.

Le cumolène, le xylène, le styrène se comportent comme des corps intermédiaires entre la benzine et le toluène,

Au contraire, la naphthaline ne m'a paru exercer absolument aucune action oxydante à l'égard de l'indigo.

Ces résultats ne sont pas sans importance, si l'on veut se rendre compte de l'action physiologique exercée par les huiles de goudron de houille, soit au simple contact, soit à l'état de vapeurs.

Action du potassium sur les carbures d'hydrogène,
par M. BERTHELOT.

On admet, en général, que les carbures d'hydrogène ne sont pas attaqués par les métaux alcalins et on a même employé ceux-ci pour purifier les carbures, en raison de l'action que les métaux alcalins exercent sur les produits oxygénés.

Cependant, j'ai observé récemment que l'acétylène est attaqué très-énergiquement par le potassium et le sodium, avec formation d'acétylures alcalins, et j'ai rattaché par une même théorie la constitution de ces composés et celle des combinaisons que l'acétylène forme avec un grand nombre de solutions métalliques. Mon attention s'étant trouvée ainsi portée sur les actions réciproques des métaux alcalins et des carbures, je n'ai pas tardé à reconnaître qu'un grand nombre de carbures sont attaqués par le potassium, avec formation de combinaisons particulières. Tels sont :

- 1° Le cumolène, C^8H^{12} , contenu dans le goudron de houille;
- 2° Le carbure liquide de même origine, volatil vers 180° (cymène = $C^{10}H^{14}$ probablement) [voir page 41];
- 3° La naphthaline, $C^{10}H^8$;
- 4° Le phényle, C^6H^{10} ;
- 5° L'anthracène, $C^{14}H^{10}$;
- 6° Le rétène, $C^{18}H^{18}$, etc.

Tous ces corps sont des carbures pyrogénés, très-riches en carbone et pauvres en hydrogène.

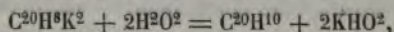
Le styrène donne lieu à des phénomènes spéciaux, savoir : un commencement d'attaque, suivi par le changement du carbure en métylène (susceptible de reproduire le styrène par distillation).

Ces réactions sont surtout nettes avec le potassium. Le sodium n'agit que faiblement et d'une manière équivoque sur les mêmes carbures. Cependant, le styrolène est altéré sous l'influence du sodium, comme sous celle du potassium.

Je me bornerai à décrire aujourd'hui le composé naphthalique, tous les autres pouvant être préparés et purifiés de la même manière.

Dans un tube fermé par un bout, on introduit de la naphthaline et un fragment de potassium; on chauffe, de façon à fondre le tout. Aussitôt le potassium s'enveloppe d'une croûte noirâtre; on écrase cette croûte avec une baguette, pour renouveler le contact. On parvient ainsi, peu à peu, à transformer presque entièrement le potassium. La réaction s'opère sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire *par addition*. On fait alors bouillir la masse avec de la benzine, pour dissoudre l'excès de naphthaline, et on obtient à la fin une poudre noire, qui contient toujours une certaine proportion de potassium. En faisant, autant que possible, abstraction de ce dernier, la formule de la substance se rapprocherait de $C^{20}H^8K^2$.

L'eau la décompose (1), avec production de potasse et d'un carbure beaucoup plus fusible que la naphthaline ($C^{20}H^{10?}$),



mais mélangé avec une certaine portion de naphthaline, retenue mécaniquement dans le composé potassique.

Dans le cas où l'action du potassium sur la naphthaline a été opérée sans ménagement et avec surchauffe partielle, on obtient un nouveau carbure, rouge brunâtre, extrêmement peu soluble dans les divers dissolvants (alcool, éther, benzine, toluène), auxquels il communique cependant une forte teinte orangée et une fluorescence excessivement caractérisée. Ce carbure rappelle singulièrement le *chrysogène* de M. Fritzsche. Cependant, il ne m'a pas paru aussi sensible à l'action de la lumière. C'est évidemment un produit d'altération de la naphthaline.

Je ne m'étendrai pas davantage aujourd'hui sur ces curieuses combinaisons, qui partagent en général les propriétés explosives des composés acétylométalliques, ni sur le rôle qu'elles me paraissent appelées à jouer comme intermédiaires dans les réactions. Mais je me bornerai à signaler leurs relations avec les composés bleus qui se forment dans la réaction des métaux alcalins sur les corps chlorés et bromés. Ces

(1) Cette décomposition doit être effectuée sur de petites quantités et sous une forte couche de benzine, pour éviter les inflammations et explosions.

derniers composés ont été observés par un grand nombre de savants, et notamment par M. Bouis, dans ses recherches sur l'alcool caprylique. J'ai moi-même reconnu un composé du même genre dans la préparation de l'éthylphényle. Ces corps renferment à la fois les éléments hydrocarbonés et ceux des bromures ou chlorures alcalins, associés aux métaux alcalins eux-mêmes; traités par l'eau, s'ils sont exempts de métaux libres, ils s'y dissolvent sans dégagement gazeux, etc.

Le tableau suivant montre l'étroite parenté qui existe entre ces substances :

Acétylène	C^4H^2	Hydruie d'acétylène	C^4H^2, H^2
Acétylure	C^4HNa	Chlorure d'argentacétyle	$C^4HAg, AgCl$ ou $(C^4HAg^2)Cl$
Naphtaline	$C^{20}H^8$	Hydruie de naphtaline	$C^{20}H^8, H^2$
		Kaliure de naphtaline	$C^{20}H^8, K^2$
Caprylène	$C^{16}H^{16}$	Hydruie de caprylène	$C^{16}H^{16}, H^2$
		Chlorure de natrocapryle	$C^{16}H^{16}Na, NaCl$ ou $(C^{16}H^{16}Na^2)Cl$
Cumolène	$C^{10}H^{12}$	Kaliure de cumolène	$C^{10}H^{12}, K^2$
Phényléthyle	$C^{10}H^{10}$	Bromure de natrophényléthyle	$C^{10}H^9Na, NaBr$ ou $(C^{10}H^9Na^2) Br$.

Sur les états isomériques du styrolène, par M. BERTHELOT.

La formule $C^{16}H^8$ représente deux carbures obtenus par des voies différentes, l'un extrait du styrax, dans lequel il préexiste, l'autre produit par la décomposition des cinnamates. L'identité des deux carbures avait été d'abord mise en doute, parce que l'on avait cru remarquer que le premier se transformait plus aisément que le second en un polymère (méta-styrolène). Mais depuis, d'autres chimistes (1) ont pensé que cette différence n'était pas réelle, les deux corps étant tout à fait identiques.

Mes recherches sur le styrolène m'ont conduit à examiner de nouveau cette question. Les propriétés chimiques les plus générales des deux carbures sont en effet les mêmes : les actions des acides sulfurique et nitrique, celle du brome, de l'iode, celle même de l'iodure de potassium ioduré ne manifestent aucune différence. Cependant, il me paraît incontestable que le carbure du styrax offre une aptitude plus marquée à se changer en polymères sous l'influence de la chaleur et des réactifs. Voici, d'ailleurs, des caractères plus décisifs qui distinguent ces deux carbures :

1° Le carbure des cinnamates est privé de pouvoir rotatoire, tandis que le carbure du styrax dévie de 3 degrés la teinte de passage (l. = 100^{mm}).

On retrouve ici le contraste ordinaire entre le principe produit sous

(1) M. E. Kopp, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 635 (1861).

l'influence de la végétation et son isomère artificiel. L'existence du pouvoir rotatoire dans un carbure aussi simple que le styrolène et qui joue, d'après mes recherches, un tel rôle dans la génération synthétique de la série aromatique mérite d'être remarquée.

2° Les deux carbures mêlés avec l'acide sulfurique concentré, dans les mêmes proportions (3 parties en poids du carbure pour 4 parties d'acide), dégagent des quantités de chaleur inégales et qui sont entre elles comme 3 : 4, le plus fort dégagement (30,000 calories environ pour un équivalent, $C^{16}H^8 = 104$ gr.) répondant au carbure du styrax.

En résumé, le carbure du styrax est doué du pouvoir rotatoire; il est plus altérable; il dégage plus de chaleur en éprouvant la transformation polymérique, tandis que le carbure des cinnamates est optiquement inactif, moins altérable et dégage moins de chaleur. C'est une nouvelle preuve de la corrélation que j'ai cherché à établir entre ces trois propriétés (1).

J'ai fait également quelques recherches comparatives sur les polymères du styrolène, tels qu'ils peuvent être obtenus dans trois conditions différentes, à savoir : l'action de la chaleur, l'action du potassium et l'action de l'acide sulfurique.

Les deux premiers sont tout à fait identiques : soumis à la distillation, ils reproduisent vers 300° le styrolène primitif.

Au contraire, les polymères produits par l'acide sulfurique distillent en partie sans décomposition et ne reproduisent pas le styrolène. Ces derniers polymères se comportent, d'ailleurs, comme un mélange de plusieurs carbures distincts, savoir : le *distyrolène*, volatil un peu au-dessus de 300°, et les polymères plus condensés et moins volatils. Ces résultats sont comparables à la transformation de l'essence de térébenthine ou à celle de l'amylène en polymères, sous l'influence de l'acide sulfurique.

Sur la synthèse pyrogénée du toluène et sur la formation des divers produits contenus dans le goudron de houille,

par M. BERTHELOT.

Le goudron de houille renferme une multitude de principes divers tels que la benzine, le toluène, le xylène, le styrolène (2), le cumolène, la naphthaline, l'anthracène, le chrysène, le phénol, l'aniline, etc.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. vi, p. 349 et 359.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. vi, nouv. sér., p. 296 (1866).

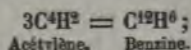
Les mêmes carbures se retrouvent dans tous les produits organiques qui ont subi l'action prolongée d'une température rouge, circonstance qui fait supposer l'existence de quelque lien général entre la constitution de ces corps et les conditions de leur formation. Rappelons d'abord ces dernières, avant d'exposer la suite de nos expériences synthétiques, destinées à rechercher le lien dont nous venons de signaler l'existence.

Deux conditions générales président au développement du goudron de houille, savoir : la *distillation sèche* de la houille, c'est-à-dire la décomposition d'une matière organique complexe, sous l'influence d'une température graduellement croissante jusqu'au rouge, et l'*action prolongée de la température rouge* sur les produits formés d'abord pendant la distillation sèche. Suivant que l'une ou l'autre de ces conditions domine, les produits obtenus changent de nature et de proportion relative.

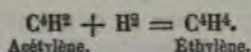
Dans la distillation industrielle de la houille, la seconde condition, c'est-à-dire l'influence de la température rouge, est d'ordinaire rendue prépondérante, parce qu'elle est plus favorable à la production d'une grande quantité de gaz de l'éclairage. Les principes du goudron de houille énumérés plus haut prennent donc surtout naissance dans cette condition. Or cette circonstance rend l'interprétation des phénomènes plus facile, en les ramenant à la condition la plus simple. En effet, la houille est une matière trop compliquée, au point de vue chimique, pour que l'on puisse établir aujourd'hui une relation directe entre sa composition immédiate et les corps qui prennent naissance tout d'abord par la distillation sèche de cette matière. Au contraire, les corps qui prennent naissance sous l'influence prolongée de la température rouge, étant formés non-seulement aux dépens de la houille, mais aussi d'une multitude d'autres substances organiques, doivent résulter de la transformation d'un petit nombre de principes simples, produits ultimes de toute décomposition, et de leurs actions réciproques.

C'est en effet ce que j'ai réussi à établir pour tout un groupe de principes contenu dans le goudron de houille, à l'aide d'expériences synthétiques, qui fixent en même temps la constitution véritable de ces divers principes : le styrolène, la naphthaline, l'anthracène, le chrysène et quelques autres principes encore résultent des actions réciproques exercées directement entre la benzine et l'éthylène; de plus, ces deux derniers carbures eux-mêmes dérivent l'un et l'autre, par des réactions directes, de l'acétylène.

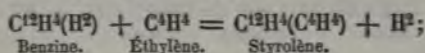
La benzine, en effet, peut être formée par la condensation polymérique de l'acétylène (1), opérée sous la seule influence de la chaleur :



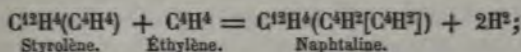
et l'éthylène, par l'union de l'hydrogène avec l'acétylène (2) :



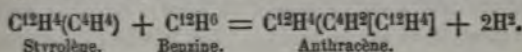
D'autre part, la benzine et l'éthylène, par leur action directe et réciproque, engendrent le styrolène (3) :



le styrolène à son tour, réagissant sur l'éthylène, produit la naphthaline (4)



ce même styrolène, réagissant sur la benzine, produit l'anthracène (5) :



J'exposerai prochainement ces expériences avec tous leurs détails dans le présent recueil. Elles ramènent la formation d'un certain nombre des carbures contenus dans le goudron de houille à un principe général d'une extrême simplicité : celui des actions réciproques et directes entre les principes organiques. Mais elles ne résolvent le problème de la formation des composés contenus dans le goudron de houille que pour un groupe de ces carbures. A côté de la benzine, du styrolène, de la naphthaline, de l'anthracène, etc., le goudron de houille et un grand nombre d'autres produits pyrogénés renferment, en effet, des carbures d'une autre famille, je veux dire les carbures homologues de la benzine, tels que le toluène C^{14}H^8 , le xylène $\text{C}^{16}\text{H}^{10}$, le cumolène $\text{C}^{18}\text{H}^{12}$. J'ai pensé que cette coexistence ne saurait être fortuite; elle doit être également la conséquence de quelque condition générale de mécanique chimique. C'est ainsi que la suite de mes recherches sur la formation des carbures d'hydrogène m'a conduit à

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479 (1866).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. II, p. 438.

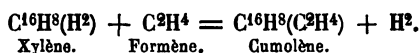
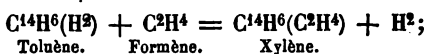
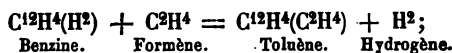
(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 792 et 835 (1866).

(4) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 835 (1866).

(5) Même mémoire.

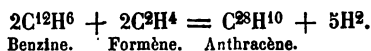
rechercher les conditions théoriques de la production simultanée des carbures benzéniques sous l'influence de la chaleur.

La première hypothèse qui se présente à l'esprit, c'est que ces divers carbures sont engendrés par la réaction successive du gaz des marais (formène) sur la benzine et sur les premiers produits qui en dérivent :

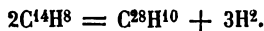


A première vue, cette hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable que M. Fittig, comme on sait, a réalisé la formation du toluène, en faisant agir le sodium sur un mélange de benzine bromée et d'éther méthyliodhydrique (formène iodé); la formation du xylène et celle du cumolène ont été obtenues d'une manière analogue.

Guidé par ces analogies, j'ai essayé de faire réagir à la température rouge le formène libre sur la benzine libre (1). Mais mon attente a été trompée en partie. La réaction ne s'est développée qu'à une température excessive, et incompatible avec l'existence du toluène. Aussi ai-je obtenu, au lieu du toluène, un carbure plus condensé, l'anthracène :



Cette réaction, bien qu'elle n'ait pas fourni le résultat cherché, est cependant conforme au sens général de mes prévisions; car l'anthracène peut être formé directement par l'action de la chaleur sur ce même toluène (2) :



Il résulte de ces faits que le formène libre se comporte tout autrement que l'éthylène libre, lequel se combine aisément et directement à la benzine, au rouge, pour former, suivant les proportions relatives des deux carbures réagissants, du styrolène d'abord, puis par actions secondaires, de la naphthaline et de l'anthracène.

J'ai cherché alors à effectuer la formation pyrogénée des homologues de la benzine par la réaction du formène naissant sur la benzine naissante, dans des conditions théoriques analogues à celles que l'on

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1002 (1866).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 790 (1866).

peut supposer réalisées lors de la formation de ces homologues au sein du goudron de houille, c'est-à-dire en produisant la benzine et le formène en même temps, par distillation sèche.

Pour obtenir ce résultat, la condition la plus simple que l'on puisse imaginer consiste à faire agir la chaleur sur un mélange d'acétate et de benzoate; le dernier sel fournissant de la benzine, et le premier, du formène.

En effet, en distillant un mélange intime de deux parties d'acétate de soude et d'une partie de benzoate de soude, j'ai obtenu une proportion assez notable de toluène et une petite quantité de carbures que je regarde comme les homologues supérieurs du toluène.

Pour reconnaître l'existence du toluène, on rectifie le produit brut de la réaction, après l'avoir agité avec 8 à 10 fois son volume d'une eau légèrement alcaline: on recueille séparément ce qui passe entre 80° et 200° (Avant 80°, distille l'acétone; vers 80°, la benzine; après 200°, l'acétobenzène de M. Friedel et divers autres corps.) On rectifie de nouveau, à l'aide de deux séries de distillations fractionnées, et de façon à isoler le produit définitivement volatil entre 100° et 120° et le produit qui bout de 120° à 150°.

On agite alors chacun de ces produits avec son volume d'acide sulfurique monohydraté, et on abandonne le tout pendant deux jours, en agitant de temps en temps. On décante les carbures inattaqués, on les rectifie une dernière fois et on obtient, d'une part, une proportion très-notable de toluène (110°), et d'autre part, une proportion plus faible des carbures benzéniques moins volatils.

Pour lever tout doute relativement à la formation du toluène, j'ai oxydé ce carbure au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, conformément à une méthode bien connue aujourd'hui (1). J'ai obtenu, en effet, une proportion correspondante d'acide benzoïque, et j'ai caractérisé complètement cet acide par l'examen de ses propriétés physiques et chimiques.

Le carbure, qui était volatil à un degré plus élevé que le toluène, a été également traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique: il a fourni un acide qui m'a paru identique avec l'acide téréphtalique, c'est-à-dire avec le produit normal de l'oxydation du xylène. Toutefois, la proportion de ce dernier carbure était trop faible pour permettre une étude complète.

(1) On emploie 1 partie de carbure en poids, 4 parties de bichromate et 5,5 parties d'acide sulfurique monohydraté étendu avec 6 parties d'eau. On prolonge l'action, à l'ébullition, pendant trois jours entiers.

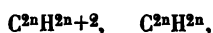
Les résultats relatifs au toluène sont d'autant plus décisifs que la benzine pure, traitée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, dans les mêmes conditions, résiste à peu près complètement et ne fournit point d'acide analogue à l'acide benzoïque ou à l'acide téréphtalique.

Ainsi la benzine et le formène naissant, dans les conditions de la distillation sèche, peuvent se combiner avec élimination d'hydrogène, et donner naissance aux carbures homologues de la benzine, c'est-à-dire à l'une des séries les plus importantes parmi les corps contenus dans le goudron de houille. Quelque condition analogue concourt sans doute à la formation de cette même série dans la distillation de la houille : autrement dit, il existe dans la houille quelque principe immédiat capable de donner naissance à la benzine, s'il se décomposait isolément ; tandis que la décomposition d'un autre principe immédiat donnerait naissance au formène. Mais les deux réactions s'effectuant simultanément engendreront les carbures qui dérivent de l'union réciproque du formène et de la benzine, précisément comme il arrive dans la distillation d'un mélange d'acétate et de benzoate.

Au contraire, le toluène et les homologues supérieurs de la benzine ne prennent point naissance, même en petite quantité, dans la réaction de l'éthylène sur la benzine. Ils ne se forment pas davantage au moyen d'un carbure plus condensé de la même série que le formène, tel que l'hydrure d'amylène



et bien que ce carbure se détruise au rouge pour son propre compte (1) avec formation des homologues forméniques et éthyléniques



moins condensés que lui. Il y a cependant réaction entre l'hydrure d'amylène et la benzine au rouge ; mais cette réaction développe seulement du styrolène, de la naphthaline et les autres produits qui dérivent de l'action réciproque entre la benzine et l'éthylène. Ainsi donc, jusqu'à présent, je n'ai point réussi à former le toluène et ses homologues par des réactions directes, effectuées au rouge entre des carbures plus simples : circonstance bien propre à mettre en évidence le caractère déterminé des synthèses directes, effectuées par l'éthylène et la benzine, synthèses que je vais rappeler dans un moment. C'est seulement dans les conditions de l'état naissant que peut être réalisée la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 443.

synthèse pyrogénée du toluène, par la réunion des éléments de la benzine et du formène.

Pour compléter le tableau de ces formations, il suffira de rappeler que la réaction directe de l'éthylène libre sur la benzine libre, à la température rouge (1), engendre le styrolène, la naphthaline, l'anthracène, etc., c'est-à-dire la plupart des carbures définis autres que les carbures benzéniques et contenus dans le goudron de houille.

Tout se réduit donc, en définitive, à trois carbures : l'éthylène, la benzine, le formène, libres ou naissants, et à leurs actions réciproques. Tel est le principe général que j'ai annoncé en commençant, et qui permet de prévoir et de réaliser la formation des principales familles de carbures d'hydrogène contenus dans le goudron de houille.

Je viens d'exposer dans toute leur netteté les réactions synthétiques, à l'aide desquelles on peut interpréter la formation des nombreux carbures contenus dans le goudron de houille, et j'ai fait intervenir des réactions dont la plupart se produisent sans aucun doute dans les circonstances industrielles. Mais, pour ne rien omettre de ce qui se passe dans la réalité, il est également nécessaire de parler de certaines réactions analytiques, qui concourent pour leur propre compte à donner naissance aux mêmes composés. Pour concevoir le caractère de ces dernières actions, il suffit d'admettre la destruction par la chaleur de quelque principe immédiat contenu dans la houille et capable de donner naissance à l'un des carbures les plus élevés de la série benzénique, tel que le cymène $C^{20}H^{14}$, ou le cumolène $C^{18}H^{12}$. La décomposition partielle d'un semblable carbure, sous l'influence de la température rouge, engendre en effet ses homologues inférieurs, comme je m'en suis assuré. Elle engendre également la naphthaline, l'anthracène, le chrysène, etc., par une suite de réactions et de condensations dont j'ai déjà signalé le principe, en parlant de la destruction du toluène (2). J'ai spécialement étudié les produits de la destruction du cumolène au rouge : ils offrent la plus frappante analogie de composition avec le goudron de houille et renferment précisément les mêmes séries de carbures d'hydrogène.

Tels sont les phénomènes généraux, les uns relatifs à l'analyse, les autres à la synthèse, qui concourent à former les carbures renfermés dans la matière complexe désignée sous le nom de goudron de houille. On voit que ces phénomènes généraux se réduisent à trois chefs, sa-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 792 (1866).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 791 (1866).

voir : la *synthèse pyrogénée*, par réaction directe des carbures libres, laquelle engendre le styrolène, la naphthaline, l'anthracène et les dérivés condensés des carbures benzéniques; la *synthèse pyrogénée*, par réaction des carbures naissants, laquelle engendre le toluène et ses homologues; enfin l'*analyse pyrogénée*, laquelle engendre à la fois les carbures des deux séries, par la destruction de quelque carbure benzénique à équivalent élevé.

Pour compléter cet ensemble de faits et de considérations, il reste encore à expliquer expérimentalement la formation du phénol et des autres produits oxygénés d'une part, et d'autre part, celle de l'aniline, des alcalis et autres corps azotés. Comme je me propose de revenir sur la formation du phénol, je me bornerai à indiquer ici que cette formation n'a pas lieu en proportion notable par la réaction directe de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou de l'acide acétique sur la benzine. Au contraire, je crois devoir donner dès à présent une expérience relative à la formation pyrogénée de l'aniline.

D'après la formule de cet alcali, il est facile de voir que l'aniline doit pouvoir être engendrée par la réaction de la benzine sur l'ammoniaque



En conséquence, j'ai fait passer à travers un tube chauffé au rouge un mélange de benzine et de gaz ammoniac. Au rouge sombre comme au rouge vif, il s'est produit en effet de l'aniline, mais en très-petite quantité; la benzine se décompose, dans cette circonstance, à peu près comme lorsqu'elle est soumise isolément à l'action de la chaleur.

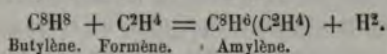
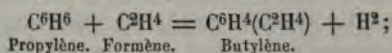
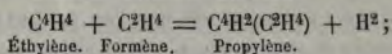
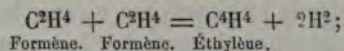
Pour isoler l'aniline formée dans ladite expérience, on agite les liquides condensés avec une solution étendue d'acide sulfurique; on filtre celle-ci; on y ajoute un excès de potasse et on agite le tout avec de l'éther. On filtre l'éther et on l'évapore rapidement au bain-marie. Le résidu fournit les réactions et les colorations de l'aniline.

Quoique la proportion d'aniline formée dans la réaction de l'ammoniaque sur la benzine soit très-faible, elle n'en est pas moins caractéristique, et elle suffit pour expliquer la présence de cet alcali dans le goudron de houille; car l'aniline ne s'y rencontre qu'en très-petite quantité relative.

Je demande la permission de revenir en finissant sur la *synthèse pyrogénée* du toluène que je viens d'exposer : elle présente, ce me semble, un double intérêt, soit par ses applications, soit par son analogie avec d'autres *synthèses pyrogénées*, plus anciennement publiées.

Au point de vue des applications, la formation du toluène au moyen du formène et de la benzine équivaut à la formation du toluène au moyen des éléments, carbone et hydrogène, qui le constituent; car, d'une part, j'ai démontré cette formation pour le formène et pour la benzine eux-mêmes; d'autre part, les acétates et les benzoates, mis en présence dans l'expérience que j'ai décrite plus haut, peuvent être formés synthétiquement au moyen desdits carbures et de l'acide carbonique, comme l'a prouvé M. Harnitz-Harnitzky. Or la synthèse du toluène comprend celle des corps qui en dérivent et spécialement celle de la toluidine, de la rosaniline et des nombreuses matières colorantes découvertes dans ces derniers temps. Je crois superflu d'insister davantage.

Je rappellerai au contraire avec détail l'analogie que la formation des homologues de la benzine par distillation sèche présente avec la formation synthétique des homologues de l'éthylène, tels que l'éthylène C^4H^4 , le propylène C^6H^6 , le butylène C^8H^8 , etc., que j'ai observés en 1837 dans la distillation sèche des acétates (1). En effet, ces carbures homologues doivent être envisagés comme produits par la réaction successive de plusieurs molécules de formène sur une première molécule de ce même carbure :



A partir de l'éthylène, la génération théorique des carbures homologues supérieurs, au moyen de l'éthylène et du formène, est tout à fait comparable à la génération du toluène et de ses homologues, au moyen de la benzine et du formène (voir page 116). Or il est facile de voir que la génération effective, par voie pyrogénée, des deux séries de carbures est également la même, si l'on rapproche mes anciennes et mes nouvelles expériences. Dans ces dernières, la benzine naissante, dérivée d'un benzoate, réagit successivement sur plusieurs molécules du formène naissant, dérivé d'un acétate, et engendre le toluène et ses homologues. Dans les anciennes expériences, le formène naissant,

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 342.

dérivé d'un acétate, réagit successivement sur plusieurs molécules du formène naissant, dérivé également d'un acétate, et engendre d'abord l'éthylène, puis ses homologues. Mais le mécanisme de la réaction apparaît plus clairement dans les nouvelles expériences que dans les anciennes, parce que dans celles-ci les deux carbures réagissants étaient identiques et tirés d'une seule et même source, savoir un acétate; tandis que dans celles-là les deux carbures sont distincts et tirés de deux sources distinctes, savoir un acétate et un benzoate. Aussi la théorie de ces synthèses pyrogénées tire-t-elle une lumière plus grande des nouvelles expériences.

Sur quelques conditions thermo-chimiques qui déterminent les réactions pyrogénées, par M. BERTHELOT.

Un contraste singulier existe entre les réactions directes des divers carbures d'hydrogène produites sous l'influence de la chaleur.

Tandis que certains carbures réagissent facilement entre eux, à la température rouge, comme il arrive par exemple à l'éthylène, réagissant sur l'hydrogène ou sur la benzine, ou à l'acétylène, réagissant sur la plupart des autres carbures; au contraire, d'autres carbures d'hydrogène, le formène, par exemple, ne réagissent sur la benzine et sur les autres composés hydrocarbonés qu'avec beaucoup de difficultés et à une température si haute qu'elle est incompatible avec l'existence de la plupart des composés que l'on peut se proposer d'obtenir. Cette résistance à entrer en réaction vis-à-vis de la benzine appartient également à d'autres corps, tels que l'eau, l'acide carbonique, et même l'ammoniaque, ainsi qu'il vient d'être dit.

Au point de vue des actions réciproques, les corps que je viens d'énumérer peuvent donc être partagés en deux groupes. Les uns, tels que l'éthylène, l'acétylène et les carbures des mêmes séries sont susceptibles d'entrer en réaction directe avec les autres carbures sous l'influence de la chaleur. Les autres, au contraire, tels que le formène, l'acide carbonique, l'eau, l'ammoniaque, ne sont que peu ou point susceptibles d'exercer des réactions simples et directes.

Or ce contraste dans les réactions peut être expliqué, parce qu'il se retrouve dans les conditions thermo-chimiques qui président à la formation des divers composés que je viens d'énumérer. Les corps qui refusent d'agir directement sur les carbures d'hydrogène, à une température relativement modérée, sont des composés formés avec un dégagement de chaleur considérable, à partir des éléments qui les constituent. Tandis que les composés qui entrent facilement en réac-

tion directe sont des corps formés avec absorption de chaleur, ou tout au moins sans dégagement sensible de chaleur. Rappelons en effet quelques nombres, en commençant par la première catégorie.

La formation d'un équivalent d'eau, $\text{H}^2\text{O}^2 = 18$ grammes, répond à un dégagement de 69000 calories ;

Celle d'un équivalent d'acide carbonique, $\text{C}^2\text{O}^4 = 447$ grammes, répond à 94000 calories (1) ;

La formation du gaz des marais, par les éléments, répond à un dégagement de 22000 calories, pour un équivalent $\text{C}^2\text{H}^4 = 16$ grammes ;

Celle de l'ammoniaque, par les éléments, répond à un dégagement à peu près égal, c'est-à-dire à 23000 calories.

Au contraire, les carbures qui réagissent et se combinent facilement sont des carbures formés avec un dégagement de chaleur à peu près nul et même avec absorption de chaleur.

Ainsi la formation de l'éthylène, par les éléments (2), répond à une absorption de 8000 calories pour un équivalent C^2H^4 ;

Celle de l'acétylène, pour $\text{C}^2\text{H}^2 = 26$ grammes, d'après des inductions vraisemblables (3), répondrait à une absorption de 44000 calories environ.

Dans ces derniers carbures, l'énergie calorifique des éléments subsiste donc et même se trouve parfois accrue ; ils sont en quelque sorte comparables à des corps simples ; tandis que dans les premiers elle a subi une diminution considérable. Les carbures tels que l'éthylène et l'acétylène pourront donc se combiner avec l'hydrogène, les carbures et les autres corps, en donnant lieu à un dégagement de chaleur, c'est-à-dire que la combinaison aura lieu avec accomplissement d'un travail positif, effectué par le seul jeu des affinités directes.

Au contraire, les composés dérivés du formène, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, par le fait de l'union de ces substances à d'autres principes, avec élimination d'hydrogène, se produisent plus difficilement, parce que leur formation exigerait en général une absorption de chaleur correspondante à cette mise en liberté d'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle répond à un travail négatif des affinités directes. Il faut donc faire intervenir simultanément d'autres forces, telles que les affinités propres d'autres corps plus actifs, pour effectuer un travail positif, capable de compenser et au delà le travail négatif qui répon-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. vi, p. 359 (1865).

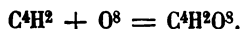
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. vi, p. 376 (1865).

(3) *Même recueil*, p. 387.

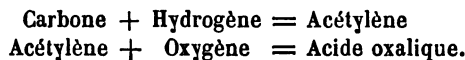
draît au jeu direct des premières affinités. C'est sur ce principe que repose toute l'efficacité des méthodes indirectes, fondées sur les doubles décompositions et sur l'état naissant (1).

Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues, par M. BERTHELOT.

1. Entre l'acétylène, C^4H^2 , et l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, toute la différence des formules consiste dans 8 équivalents d'oxygène. J'ai réussi à opérer la combinaison directe de cet oxygène avec l'acétylène libre



Ainsi la synthèse de l'acide oxalique peut être effectuée par l'addition successive des trois éléments qui le constituent :



Il suffit de faire agir sur l'acétylène gazeux, à la température ordinaire, une solution aqueuse de permanganate de potasse pure, ou mieux, rendue fortement alcaline. On ajoute la solution peu à peu, par très-petites quantités à la fois, en refroidissant et en agitant continuellement, tant que la liqueur se décolore. Arrivé près du terme, on filtre, pour séparer le bioxyde de manganèse. Le liquide renferme alors une grande quantité d'acide oxalique, uni à la potasse, facile à caractériser et à isoler par les procédés ordinaires.

En même temps prennent naissance de l'acide formique et de l'acide carbonique, lesquels peuvent être envisagés comme produits par la transformation d'une partie de l'acide oxalique à l'état naissant :

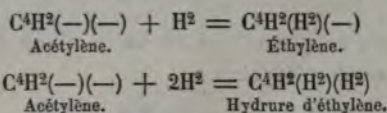


Au sein d'une liqueur acide, l'oxydation de l'acétylène par le permanganate de potasse donne seulement naissance aux acides formique et carbonique, parce que l'acide oxalique est oxydé complètement dans cette condition, comme M. Hempel nous l'a appris. La même chose arrive quelquefois dans une liqueur neutre, c'est-à-dire avec du permanganate de potasse pur et sans addition d'alcali ; parce qu'une telle liqueur tend à devenir acide par le fait même de l'oxydation, comme il sera dit plus loin. Aussi la présence d'un alcali libre et employé en grande quantité est-elle favorable à la production de l'acide oxalique aux dépens de l'acétylène. Elle n'empêche pas, d'ailleurs, à

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 399 et 403 (1863).

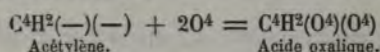
froid, l'apparition de l'acide formique, bien que cet acide soit détruit par un excès du permanganate rendu alcalin, sous l'influence d'une légère élévation de température, circonstance qui tend à accroître la proportion définitive d'acide carbonique (1).

Ainsi 1 volume d'acétylène fixe directement, et par simple addition, 8 équivalents, c'est-à-dire 2 volumes d'oxygène, en engendrant l'acide oxalique. C'est une nouvelle manifestation du caractère incomplet du carbure, caractère en vertu duquel un volume d'acétylène se combine, comme je l'ai démontré, avec 1 et avec 2 volumes d'hydrogène ou d'hydracide :



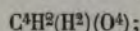
De même $\text{C}^4\text{H}^2(-)(-)$ engendre $\text{C}^4\text{H}^2(\text{HI})(-)$ et $\text{C}^4\text{H}^2(\text{HI})(\text{HI})$.

Au même titre on a encore :

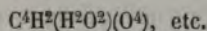


Ces analogies conduisent à supposer l'existence d'un acide monobasique $\text{C}^4\text{H}^2(\text{O}^4)(-)$, qui serait le premier homologue de l'acide acrylique, $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^4$.

Les autres acides à 4 équivalents de carbone sont compris dans les mêmes types. Ainsi l'acide acétique répond à deux additions exécutées à volumes égaux, l'une d'hydrogène, l'autre d'oxygène :



l'acide glycollique répond aussi à deux additions, l'une d'eau, l'autre d'oxygène :



Il est facile de construire tout un système de formules analogues, qui montrent comment l'acétylène joue le rôle de radical à l'égard de tous les composés renfermant 4 équivalents de carbone.

Mais sans m'étendre davantage sur ces considérations, je me bornerai à appeler l'attention sur la fixation directe de l'oxygène, et sur la relation en vertu de laquelle le volume de l'oxygène et le volume maximum de l'hydrogène qui peuvent être fixés sur l'acétylène sont précisément égaux. C'est en outre, si je ne me trompe, le premier

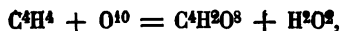
(1) Péan de Saint-Gilles, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LV, p. 388 (1859).

exemple d'un carbure susceptible de s'unir directement et sans élimination d'hydrogène avec l'oxygène, pour former un acide.

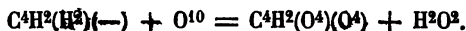
2. Il m'a paru intéressant de comparer sous ce rapport l'acétylène avec l'éthylène, lequel peut être obtenu par l'union de l'hydrogène avec ce même acétylène, à volumes égaux.

L'oxydation de l'éthylène par le permanganate de potasse, neutre ou alcalin, n'est guère moins facile que celle de l'acétylène, quoique un peu plus lente. Non-seulement elle donne naissance aux acides formique et carbonique, comme M. Truchot l'a découvert (1), mais elle développe, et en proportion plus considérable, de l'acide oxalique.

L'acide oxalique se produit ici en vertu d'une élimination d'hydrogène, avec fixation d'oxygène :



c'est-à-dire que l'hydrogène fixé sur l'acétylène pour former l'éthylène est éliminé, le produit d'oxydation finale étant le même avec les deux carbures :



3. Les réactions que je signale en ce moment ne s'appliquent pas seulement à l'acétylène et à l'éthylène, mais à une multitude d'autres carbures.

Commençons par les deux grandes familles des carbures,

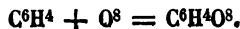


homologues de l'acétylène, et



homologues de l'éthylène.

Soit d'abord le second carbure de la série acétylénique, c'est-à-dire l'allylène, C^6H^4 . Ce carbure jouit également de la propriété de donner naissance à un acide correspondant, l'acide malonique, par simple fixation d'oxygène, sous l'influence du permanganate de potasse, agissant à la température ordinaire :



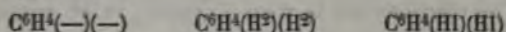
La même fixation d'oxygène engendre en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique, c'est-à-dire les produits du dédoublement de l'acide malonique :



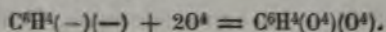
(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 274.

Toutefois ces formations opérées avec l'allylène sont moins nettes que celle de l'acide oxalique avec l'acétylène, surtout lorsque l'on opère sans addition d'alcali libre; parce que la plus grande partie de l'allylène éprouve alors une attaque plus profonde, laquelle donne naissance, d'une part, à l'acide oxalique, homologue inférieur de l'acide malonique, et d'autre part, à l'acide formique, homologue inférieur de l'acide acétique, et à l'acide carbonique.

Quoi qu'il en soit de cette complication secondaire, la réaction fondamentale consiste dans une simple fixation d'oxygène. L'allylène, homologue de l'acétylène, représente également un carbure incomplet du second ordre, c'est-à-dire capable de fixer 1 et 2 volumes d'hydrogène ou d'hydracide :

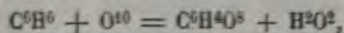


Au même titre, 1 volume d'allylène fixe directement 2 volumes d'oxygène, qui viennent le transformer en un composé complet, jouant le rôle d'acide bibasique.

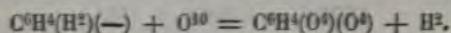


La réaction du permanganate sur l'acétylène se trouve ainsi généralisée. Il est probable qu'elle s'applique également à tous les carbures acétyléniques $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n-2}$ pour les changer en acides bibasiques de la série oxalique $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n-2}\text{O}^4$.

4. Les analogies se poursuivent, en effet, à l'égard des carbures éthyléniques correspondants. Ainsi, de même que l'éthylène a fourni des produits d'oxydation identiques à ceux de l'acétylène, le propylène, C^6H^6 , fournit les mêmes produits que l'allylène, c'est-à-dire l'acide malonique, beaucoup plus abondant avec le propylène qu'avec l'allylène,



et qui représente la réaction normale :



Il se forme, en outre, de l'acide acétique et de l'acide carbonique, en vertu du dédoublement d'une partie de l'acide malonique naissant. Enfin, un peu d'acide oxalique, d'acide formique, et une nouvelle dose d'acide carbonique, sont engendrés par des réactions secondaires.

Voici comment on peut isoler les acides oxalique et malonique, préparés soit par l'oxydation de l'allylène, soit par celle du propylène :

Après avoir fait réagir le permanganate sur le carbure, on filtre et on obtient un liquide incolore; on y verse une solution d'acétate de

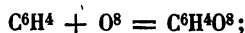
chaux (exempte de sulfate et de chlorure), laquelle précipite l'acide carbonique et l'acide oxalique sous forme de sels calcaires (dont les acides peuvent être régénérés par les moyens connus); l'acide malonique reste dans la liqueur. On ajoute alors à celle-ci une trace d'acide acétique, puis de l'acétate de plomb neutre, ou mieux, basique, ce qui précipite le malonate de plomb (retenant une certaine quantité de chaux). On décompose ce dernier par l'hydrogène sulfuré, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'éther et on obtient l'acide malonique cristallisé. J'ai vérifié ses principaux caractères.

Je n'insiste pas sur les acides acétique et formique, déjà signalés par M. Truchot, et dont j'ai vérifié de nouveau la présence, spécialement celle de l'acide acétique.

5. Dans les réactions que je viens d'exposer, le fait auquel j'attache le plus d'importance c'est la formation des acides bibasiques, correspondant aux carbures primitifs. Non-seulement elle constitue une synthèse directe desdits acides; mais elle me paraît fournir l'explication de la production simultanée des deux séries d'acides, les uns monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$, et les autres bibasiques, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, observés ensemble dans tant d'oxydations.

Soit, par exemple, l'allylène. Ce carbure fournit, d'une part, les acides volatils de la première série : acétique, $C^4H^4O^4$, et formique, $C^2H^2O^4$; et d'autre part, les acides fixes de la deuxième série : malonique, $C^6H^4O^8$, et oxalique, $C^4H^2O^8$. Il répond donc au type général des oxydations que je veux expliquer.

Or, parmi ces acides, un seul est engendré par une réaction normale aux dépens de l'allylène, c'est l'acide malonique

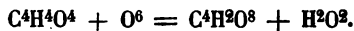


mais les autres en dérivent régulièrement. En effet, le dédoublement de cet acide naissant explique la formation de l'acide acétique, comme je l'ai déjà signalé :



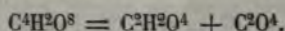
On comprend, dès lors, pourquoi le premier acide gras qui se produit ici appartient à une série inférieure à celle du carbure qui l'engendre.

L'oxydation régulière de l'acide acétique naissant (1) explique d'ailleurs la formation de l'acide oxalique



(1) L'acide acétique, une fois produit, résiste au permanganate.

Enfin le dédoublement régulier de l'acide oxalique explique la production de l'acide formique

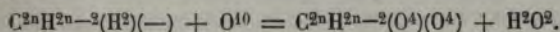


transformable lui-même en acide carbonique par une dernière oxydation.

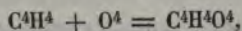
On aperçoit ici clairement l'enchaînement méthodique de toutes ces formations, en apparence simultanées : celle du premier acide à 8 équivalents d'oxygène est le nœud du problème.

6. Citons encore quelques faits. L'amylène, $C^{10}H^{10}$, étant oxydé par le permanganate, fournit, indépendamment des acides volatils, la suite des acides fixes, à partir de l'acide oxalique. On élimine ce dernier par l'acétate de chaux, comme il a été dit, et on précipite les autres sous forme de sels plombiques. J'ai constaté leur existence ; mais je n'ai pas opéré sur une quantité de matière suffisante pour caractériser chacun d'eux. Il est probable que le mélange est formé par les acides pyrotartrique, $C^{10}H^8O^8$, produit normal, succinique, $C^8H^6O^8$, et malonique, $C^6H^4O^8$, produits dérivés, suivant la chaîne de réactions signalée plus haut.

En un mot, l'oxydation des carbures éthyléniques me paraît engendrer, en général, un premier acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, produit normal, renfermant la même quantité de carbone et formé suivant la même relation qui existe entre l'éthylène et l'acide oxalique :



Cette formation est, d'ailleurs, une conséquence de l'oxydation des carbures acétyléniques, dont les carbures éthyléniques dérivent par hydrogénation. Ledit excès d'hydrogène est éliminé, au moment même où l'oxygène se fixe pour compléter la molécule. Une relation qui mérite d'être remarquée, c'est que le carbure éthylénique ne se borne pas à fixer simplement son volume d'oxygène pour se changer en acide monobasique correspondant,



comme on aurait pu le supposer *à priori*. Les carbures forméniques et leurs analogues paraissent se comporter autrement, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure.

Mais auparavant je signalerai l'oxydation d'un carbure comparable aux carbures éthyléniques, mais appartenant à la série aromatique ; je veux parler du styrolène.

7. Le styrolène, $C^{16}H^8$, oxydé par le permanganate de potasse, engendre l'acide benzoïque et l'acide carbonique



C'est la réaction même en vertu de laquelle l'éthylène engendre l'acide formique. Mais je n'ai pas réussi jusqu'ici à obtenir par cette voie l'acide phtalique, $C^{16}H^4O^8$, correspondant à l'acide oxalique.

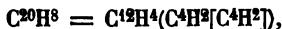
La constitution spéciale du styrolène, carbure formé par l'association de la benzine et de l'éthylène,



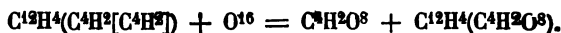
explique probablement cette anomalie (1).

8. Il resterait maintenant à étendre les oxydations opérées par le permanganate de potasse jusqu'aux carbures forméniques $C^{12}H^{12}+2$, c'est-à-dire jusqu'aux carbures complets qui représentent la saturation des carbures éthyléniques et acétyléniques par l'hydrogène. J'ai fait divers essais dans cette direction. Mais les carbures forméniques opposent, comme on sait, une singulière résistance aux actions chimiques. Cette résistance se manifeste également vis-à-vis du permanganate de potasse. Cependant, en maintenant l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, (extrait des pétroles) en contact avec une solution de permanganate, soit neutre, soit acide, et avec le concours d'une douce chaleur, l'une et l'autre solution finit par se décolorer. L'action est progressive et continue, ce qui ne permet pas de l'attribuer à l'oxydation

(1) C'est l'acide phtalique ordinaire qui doit se produire aux dépens du styrolène, et non l'acide téréphtalique, parce que ce dernier dérive d'une molécule diméthylbenzénique, tandis que le premier dérive d'une molécule éthylbenzénique. En effet, l'acide phtalique résulte de l'oxydation de la naphthaline, dérivée elle-même d'une molécule de benzine et de deux molécules d'éthylène :



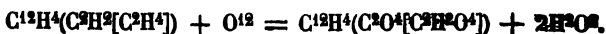
comme je l'ai démontré par synthèse directe. Lorsqu'on oxyde la naphthaline, l'un des résidus éthyléniques, étant brûlé, se change en acide oxalique, tandis que l'autre résidu se complète, sans se séparer du résidu benzénique, et devient de l'acide phtalique :



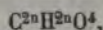
Au contraire, l'acide téréphtalique résulte de l'oxydation du xylène, dérivé d'une molécule de benzine et de deux molécules de formène :



Lorsqu'on oxyde le xylène, ces deux résidus forméniques échangent de l'hydrogène contre un volume égal d'oxygène :



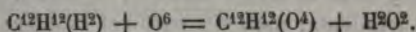
de quelque principe accessoire et accidentel. En poursuivant l'expérience pendant près de deux mois, j'ai réussi à oxyder quelques décigrammes du carbure et à former un acide volatil et huileux, précipitable par l'acide chlorhydrique, appartenant à la série des acides gras $C^{2n}H^{2n}O^4$. Cet acide était évidemment mêlé avec plusieurs de ses homologues. Le mélange des sels de soude formés par les acides gras était soluble dans l'alcool absolu. Les solutions aqueuses de ce mélange salin, évaporées en consistance de sirop, laissent séparer une partie des sels, sous la forme d'un savon qui nage à la surface de la masse; c'est là une propriété qui n'appartient pas aux premiers termes de la série



et que l'acide butyrique lui-même ne manifeste que dans des circonstances exceptionnelles. Bref, et sans entrer dans le détail des autres observations, l'examen que j'ai fait me porte à admettre dans le mélange la présence de l'acide caproïque



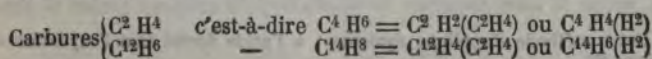
c'est-à-dire de l'acide monobasique normal, correspondant au carbure soumis à l'oxydation :



Toutefois, le poids du produit obtenu au bout de plusieurs semaines de réaction était si faible qu'il ne permet pas de conclusion définitive.

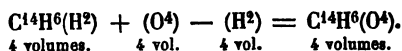
Je ferai seulement remarquer que la formation de l'acide monobasique correspondant au carbure s'accorde avec les analogies tirées de l'oxydation méthodique des carbures benzéniques. C'est l'oxydation de ces derniers carbures par le permanganate de potasse que je vais exposer.

9. La benzine et les carbures de la même série, $C^{12}H^6 + C^{2n}H^{2n}$, forment une famille comparable par la plupart de ses réactions avec la famille des carbures forméniques. La génération de l'acide benzoïque, soit au moyen de la benzine, soit au moyen du toluène, celle de l'aldéhyde benzylique, de l'alcool benzylique et de ses éthers, au moyen du toluène, sont de tout point comparables à la génération de l'acide acétique, soit au moyen du formène, soit au moyen de l'hydrure d'éthylène, et à celle de l'aldéhyde et de l'alcool éthylique, au moyen de l'hydrure d'éthylène



Acides	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 H^4 O^4 \\ C^{14} H^6 O^4 \end{array} \right.$	—	$C^2 O^4 (C^2 H^4)$ ou $C^4 H^4 (O^4)$
			$C^2 O^4 (C^{12} H^6)$ ou $C^{14} H^6 (O^4)$
Alcools	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 H^6 O^2 \\ C^{14} H^8 O^2 \end{array} \right.$	—	$C^4 H^4 (H^2 O^2)$
			$C^{14} H^6 (H^2 O^2)$
Aldéhydes	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 H^4 O^2 \\ C^{14} H^6 O^2 \end{array} \right.$	—	$C^2 O^2 (C^2 H^4)$ ou $C^4 H^2 (H^2 O^2) (-)$
			$C^2 O^2 (C^{12} H^6)$ ou $C^{14} H^4 (H^2 O^2) (-)$

Or, les carbures benzéniques sont beaucoup plus faciles à oxyder que les carbures forméniques, ce qui fournit un contrôle fort important de leur constitution : on peut, en effet, transformer directement les carbures benzéniques dans les acides monobasiques normaux. J'entends par là les acides qui résultent de la substitution d'un volume d'oxygène égal au volume de l'hydrogène éliminé et au volume gazeux du carbure soumis à l'oxydation :



Une telle oxydation peut être produite régulièrement au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré, comme on le sait depuis quelques années. En poursuivant l'étude des oxydations effectuées par le permanganate de potasse, j'ai reconnu que cet agent oxyde également, et de la même manière, les carbures benzéniques. L'oxydation est très-lente; mais elle offre cet avantage d'être réalisée à la température ordinaire, sous la seule condition de mettre les corps en contact à l'aide d'une agitation prolongée.

Plusieurs jours sont nécessaires pour oxyder quelques grammes de carbure. Entrons dans les détails.

10. Le toluène, $C^{14}H^8$, est lentement oxydé à froid par le permanganate de potasse pur, et plus rapidement, avec addition d'acide sulfurique.

Il se forme de l'acide benzoïque dans les deux cas :



précisément comme avec l'acide chromique.

Pour isoler l'acide benzoïque formé dans l'oxydation du toluène (1), on rend la liqueur acide, si elle ne l'est déjà, puis on décante le carbure inattaqué, et au besoin on agite la masse inférieure, formée d'eau et de bioxyde de manganèse, avec de l'éther; on évapore le tout (carbure et solution éthérée), ce qui fournit de l'acide benzoïque impur. Pour le purifier, on le reprend par une solution de carbonate de

(1) Cette méthode s'applique également à l'acide formé dans l'oxydation du styrolène, etc.

soude, que l'on porte à l'ébullition, afin de changer l'acide en benzoate de soude, soluble dans l'eau. On ajoute encore de l'eau; on filtre et on sursature la liqueur par l'acide sulfurique dilué: l'acide benzoïque se précipite en partie immédiatement, en partie pendant le refroidissement de la liqueur.

Un principe neutre, solide et aromatique, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, mais soluble dans l'éther et dans les carbures, prend aussi naissance en petite quantité dans l'oxydation du toluène, que cette oxydation ait été effectuée soit par le permanganate, soit par l'acide chromique.

Quoi qu'il en soit de ce composé neutre et accessoire, la formation principale, celle de l'acide benzoïque au moyen du toluène et du permanganate de potasse, mérite d'être remarquée, comme répondant à une réaction différente de celle des carbures acétyléniques et éthyléniques. En effet, j'ai montré plus haut que l'oxydation de ces derniers carbures développe comme produit normal un acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que le carbure soumis à l'oxydation. Ainsi, l'éthylène C^4H^4 , produit l'acide oxalique :



le propylène, C^3H^6 , l'acide malonique,



Il est vrai que certains acides monobasiques à 4 équivalents d'oxygène prennent alors naissance simultanément; mais ce sont des produits secondaires et ils contiennent moins de carbone dans leur équivalent que le carbure générateur. Ainsi l'éthylène produit seulement de l'acide formique, $C^2H^2O^4$, et non de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, etc.

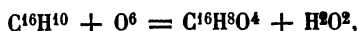
Le styrolène, $C^{16}H^8$, répond aux mêmes analogies. Il n'engendre pas un acide bibasique correspondant, tel que l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, mais seulement un acide monobasique, l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$: or, il est facile de voir que ce dernier acide contient 2 équivalents de carbone de moins que le carbure primitif; il présente à son égard la même relation que l'acide formique offre à l'égard de l'éthylène.

Au contraire, le toluène, au lieu de produire un acide à 8 équivalents d'oxygène, tel que $C^{14}H^4O^8$, ou un acide à 4 équivalents d'oxygène renfermant moins de carbone, engendre l'acide benzoïque, qui contient le même nombre d'équivalents de carbone que le corps générateurs :

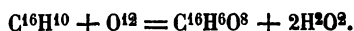


11. L'homologue suivant, le xylène, répond à la fois aux analogies du toluène et à celles des carbures éthyléniques, car il fournit simultanément un acide monobasique et un acide bibasique, renfermant tous deux la même proportion de carbone que le corps générateur.

En effet, le xylène, $C^{16}H^{10}$, est lentement oxydé à froid par le permanganate de potasse, en formant de l'acide toluïque, monobasique,



et de l'acide téréphtalique, bibasique :



Ces deux acides ont été déjà obtenus au moyen du xylène par MM. Yssel de Schepper et Beilstein (1), qui employaient un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxydation.

La solution de permanganate de potasse, agissant sur le xylène, conduit au même résultat, dès la température ordinaire et sous l'influence d'une agitation continuelle, mais au bout d'un temps très-long. Quand l'oxydation est accomplie, on filtre la liqueur aqueuse et on y verse de l'acide sulfurique étendu, ce qui précipite un mélange d'acide toluïque et d'acide téréphtalique. On isole ces acides et on les traite à froid par l'éther, qui dissout l'acide toluïque, en agissant à peine sur l'acide téréphtalique. On évapore l'éther et on fait recristalliser l'acide toluïque dans l'eau bouillante.

Quant à l'acide téréphtalique demeuré insoluble, on le redissout dans une solution aqueuse de carbonate de soude, on le reprécipite par un acide et on répète deux ou trois fois ce traitement.

On voit que l'oxydation du xylène représente à la fois les deux types généraux envisagés jusqu'ici, c'est-à-dire la formation d'un acide monobasique et la formation d'un acide bibasique, qui contiennent l'un et l'autre le même nombre d'équivalents de carbone que le corps primitif.

Ces deux formations répondent toutes deux à la substitution de l'hydrogène par l'oxygène, à volumes gazeux égaux.

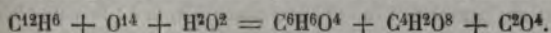
Carbure	$C^{16}H^{10}$,	c'est-à-dire $C^{16}H^6(H^2)(H^2)$;
Acide monobasique	$C^{16}H^8O^4$,	— $C^{16}H^6(H^2)(O^4)$;
Acide bibasique	$C^{16}H^6O^8$,	— $C^{16}H^6(O^4)(O^4)$.

12. J'ai cherché à étendre ces oxydations jusqu'au premier carbure de la série, c'est-à-dire jusqu'à la benzine elle-même. J'ai trouvé, en

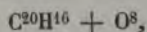
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 301 (1866), et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 286.

effet, que la benzine est attaquée par le permanganate; mais l'oxydation présente un tout autre caractère et ne fournit point, dans aucun cas un acide comparable à l'acide benzoïque.

La réaction s'effectue également soit dans une liqueur neutre, soit dans une liqueur très-acide, soit dans une liqueur alcaline. Elle est moins lente dans une liqueur acide que dans les autres cas, sans cependant marcher avec une vitesse bien notable. Au bout de vingt-quatre heures, 3 centièmes de benzine à peine sont détruits dans une liqueur acide. Mais il ne se forme guère que de l'acide carbonique dans cette circonstance. On obtient de meilleurs résultats dans une liqueur rendue très-fortement alcaline, jusqu'à faire virer la teinte ordinaire du permanganate. Il se forme alors de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, une petite quantité d'un acide gras volatil, analogue à l'acide propionique et une trace d'un acide précipitable par l'acétate de plomb basique, mais non par l'acétate de chaux. La réaction est si lente que je n'ai pu préparer l'acide gras en quantité suffisante pour en faire une étude approfondie. Mais les résultats que j'ai obtenus dans la réaction de l'acide iodhydrique sur la benzine me portent à admettre la formation de l'acide propionique, $C^3H^6O^4$, dans l'oxydation de la benzine. La formation de cet acide, celle de l'acide oxalique et celle de l'acide carbonique pourraient être représentées par l'équation suivante :



13. J'ai encore examiné l'action du permanganate de potasse sur un carbure d'une autre série, l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$. Ce carbure est oxydé à froid par une solution aqueuse de permanganate. 10 parties d'essence récemment rectifiée, en présence de 500 parties d'eau, détruisent dans l'espace de quelques heures 28 parties de permanganate de potasse. Le sel doit être ajouté peu à peu et la masse agitée continuellement, en évitant toute élévation de température. Arrivée à ce terme, qui répond exactement à 8 équivalents d'oxygène pour 1 équivalent de carbure :



l'oxydation se ralentit extrêmement. Cependant si l'on porte la liqueur à l'ébullition, on peut pousser l'oxydation jusqu'à 9 équivalents d'oxygène et même au delà.

L'oxydation du térébenthène donne naissance à deux substances distinctes, un acide, qui représente le produit principal, et un corps neutre, accessoire comme quantité, mais intéressant parce qu'il paraît être du camphre proprement dit ou plutôt un isomère.

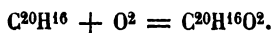
L'acide peut être isolé en évaporant la solution presque à sec, et en ajoutant un acide minéral au résidu. Il se sépare un corps résineux, très-fusible, sensiblement soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau chaude, dont il se sépare en partie pendant le refroidissement. Les alcalis le dissolvent, l'acétate de plomb le précipite, etc.

Quant au corps neutre, on l'obtient en chauffant dans une cornue, au bain-marie, le produit brut de la réaction du permanganate sur l'essence. Il distille de l'eau et une substance liquide, douée d'une forte odeur camphrée. Ce liquide est un mélange de deux principes distincts, savoir : une petite quantité du carbure primitif, inaltérée et oxydable, soit par l'acide azotique chaud, soit par le permanganate de potasse; et d'autre part un principe cristallisable doué d'une franche odeur de camphre ordinaire.

On peut séparer ces deux principes l'un de l'autre en faisant bouillir pendant quelques instants le mélange avec l'acide azotique, qui résinifie le carbure et dissout simplement le camphre. On étend alors le mélange avec de l'eau, on ajoute un excès d'alcali et on distille. Mais ce procédé ne fournit pas la matière camphrée tout à fait pure; je le signale seulement comme propre à mettre en évidence la constitution de cette matière, et son analogie avec le camphre ordinaire.

Il est préférable de distiller dans une petite cornue le mélange de carbure et de camphre : le carbure passe d'abord ; le camphre se sublime ensuite et cristallise dans le col de la cornue.

L'origine de ce produit, sa résistance à l'acide azotique, ses propriétés physiques et son odeur ne permettent guère de douter de son analogie avec le camphre ordinaire. Il s'en distingue cependant par sa cristallisation; car il se sublime en aiguilles courtes, filiformes et flexibles, douées d'ailleurs de la mollesse et de la plasticité spéciale du camphre ordinaire : c'est sans doute un corps isomère. Malheureusement la proportion de ce produit, formé aux dépens de l'essence de térébenthine, ne dépasse pas quelques centièmes, ce qui en rend l'étude difficile. Je suis à la recherche des conditions les plus favorables à la formation de ce curieux composé, dont la génération au moyen de l'essence de térébenthine me paraît devoir être représentée par la formule suivante :



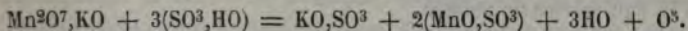
Tels sont les faits que j'ai observés. Ces faits, indépendamment de l'intérêt théorique qu'ils présentent, montrent quel parti on peut tirer du permanganate de potasse en chimie organique : c'est un précieux

réactif avec lequel M. Péan de Saint-Gilles, il y a quelques années (1), et M. Truchot, tout récemment (2), ont exécuté de très-intéressantes réactions. J'ai entrepris d'appliquer ce réactif à la transformation de divers composés, autres que les carbures; je citerai seulement aujourd'hui l'acide lactique, lequel fournit un acide probablement identique avec l'acide malonique et que j'étudie en ce moment.

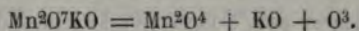
L'emploi du permanganate de potasse dans l'oxydation des carbures et des autres principes donne lieu à quelques remarques essentielles pour l'intelligence des phénomènes.

En effet, l'action du permanganate est toute différente, selon que ce réactif agit dans une liqueur acide ou dans une liqueur alcaline. Au sein d'une liqueur neutre, l'action du permanganate ne demeure nette que dans certains cas exceptionnels. Mais le plus souvent, cette action participe soit des oxydations effectuées dans une liqueur alcaline, soit des oxydations effectuées dans une liqueur acide.

Entrons dans quelques détails. En présence d'un acide énergique, tel que l'acide sulfurique, et d'un corps oxydable, le permanganate est changé en sulfate de potasse et sulfate de protoxyde de manganèse; il cède en même temps 5 équiv. d'oxygène au corps oxydable :



Au contraire, en présence d'un excès d'alcali, le permanganate est changé en bioxyde de manganèse et alcali, en cédant seulement 3 équiv. d'oxygène au corps oxydable :



Dans ces deux circonstances opposées, l'oxydation n'intervient pas pour changer l'état acide ou alcalin de la liqueur, état que nous supposons déterminé à l'avance, par l'emploi d'un excès suffisant d'acide ou d'alcali.

Mais il en est autrement lorsqu'on emploie le permanganate de potasse pur et sans aucune addition. Le réactif, employé pour oxyder un carbure d'hydrogène, par exemple, donne lieu dans certains cas à une remarque intéressante, à savoir que la liqueur formée dans les réactions demeure sensiblement neutre au papier de tournesol. Cette remarque a été déjà faite par M. Truchot. Mais l'interprétation du fait soulève une difficulté que ce savant n'a pas aperçue et qui réclame quelques explications. En effet, si le permanganate neutre agit comme

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LV, p. 374 (1859).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 274.

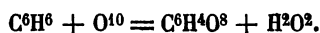
dans une solution alcaline, ce qui me paraît être le cas le plus ordinaire, le permanganate doit céder aux corps qu'il oxyde 3 équivalents d'oxygène, en mettant en liberté 1 double équivalent de bioxyde de manganèse et 1 équiv. de potasse.



Pour que la liqueur reste neutre au papier réactif, lorsqu'on opère avec le sel neutre, il faut donc qu'il y ait un rapport déterminé entre la quantité d'oxygène fixé sur le carbure et la proportion d'alcali nécessaire pour saturer les acides qui prennent naissance. Examinons comment cette condition peut être remplie :

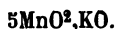
Soit, par exemple, l'oxydation du propylène.

La formation de l'acide malonique exige 10 équivalents d'oxygène :



La séparation de ces 10 équivalents d'oxygène, enlevés au permanganate, laisse disponible 3 1/3 équivalents de potasse, dont l'acide malonique prend 2 seulement pour sa neutralisation. Si cette réaction se produisait seule, il y aurait donc mise en liberté définitive de 1 1/3 équivalents de potasse.

Mais le bioxyde de manganèse qui se sépare dans cette circonstance entraîne une certaine quantité de potasse combinée avec lui. En admettant que le composé formé ait la même composition que le corps obtenu par M. Gorgeu dans la réaction de l'acide carbonique sur le permanganate (1), il renfermera pour 5 équivalents de bioxyde 1 équivalent de potasse :



Or, ces rapports sont précisément ceux qui répondent à la neutralisation de l'alcali. En effet, les 10 équivalents d'oxygène fixés sur le carbure dérivent de 10/3 d'équivalents de permanganate, et ont abandonné 20/3 d'équivalent, de bioxyde et 10/3 d'équivalents de potasse. Mais le bioxyde entraîne 4/3 d'équivalents de potasse, tandis que 6/3 sont saturés par l'acide malonique. La réaction exacte est donc la suivante, en nombres entiers :

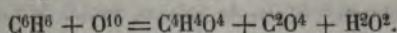


La conservation de la neutralité s'explique ainsi.

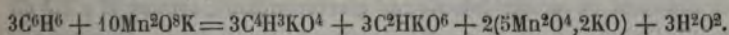
Elle s'explique également dans la réaction simultanée qui donne naissance à l'acide acétique et à l'acide carbonique. En effet, la for-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXVI, p. 158 (1862).

mation de ces deux acides répond au dédoublement de l'acide malonique naissant et, par conséquent, à la fixation du même nombre d'équivalents d'oxygène sur le propylène :



Or, l'acide acétique exige un seul équivalent de potasse pour sa saturation ; et il en est de même de l'acide carbonique, lorsque ce dernier se trouve dans la liqueur à l'état de bicarbonate : ce qui est précisément le résultat qui se produit ici, comme on peut s'en assurer par l'action de la liqueur sur les sels de chaux. En effet, ces derniers ne sont pas précipités d'une manière immédiate, mais seulement par le repos ou l'ébullition. Les rapports de saturation sont donc les mêmes, dans cette seconde réaction, que dans la première, ce qui conduit à la formule suivante, qui est celle de la réaction réelle :



Les réactions précédentes, c'est-à-dire les réactions normales, sont les seules qui répondent à une neutralisation exacte.

Les réactions secondaires, celles qui déterminent la formation de l'acide oxalique et de l'acide formique, ne répondent pas à des rapports aussi réguliers. Ainsi la transformation du propylène en acide oxalique exige la fixation de 16 équiv. d'oxygène. En tenant compte de la formation d'un oxalate neutre, d'un bicarbonate et d'un manganite de potasse, il reste $1/5$ d'équivalent de potasse libre. La même quantité résulte de la production de l'acide formique et de l'acide carbonique. Enfin la transformation totale du propylène en acide carbonique, ce dernier demeurant à l'état de bicarbonate, mettrait à nu $3/5$ d'équivalent de potasse.

Ces fractions d'équivalent s'ajoutent évidemment à la potasse combinée dans le bicarbonate, pour rapprocher ce corps de la composition du sesquicarbonate.

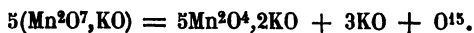
On voit comment l'oxydation du propylène par le permanganate maintient la liqueur neutre, et tend même à la rendre alcaline, circonstance favorable à la stabilité de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, et de l'acide malonique, $C^6H^4O^8$, tous deux oxydables dans une liqueur acide (1).

Les mêmes calculs et les mêmes résultats généraux s'appliquent évidemment à tous les carbures éthyléniques ; tandis qu'il en est autrement des carbures acétyléniques et benzéniques. Mais, avant de discuter ces dernières oxydations, résumons par un chiffre le rapport réel

(1) L'acide succinique et les homologues supérieurs résistent mieux.

qui existe entre la potasse mise à nu et l'oxygène cédés par le permanganate, dans une liqueur neutre ou alcaline.

D'après ce qui a été dit plus haut, 5 équiv. de permanganate cèdent 15 équiv. d'oxygène et 5 équiv. de potasse, dont 2 demeurent unis au bioxyde de manganèse pour former du manganite :

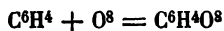


Le rapport équivalent entre la potasse réellement libre et l'oxygène cédé est celui de 1 : 5.

Si donc l'acide qui prend naissance exige 5 équiv. d'oxygène pour se former, en saturant 1 équiv. de potasse, la liqueur restera neutre. S'il exige plus d'oxygène, elle tendra à devenir alcaline; s'il en exige moins, la liqueur tendra à devenir acide.

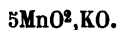
La neutralité est, en effet, observée lorsque les carbures éthyléniques se changent en acides bibasiques correspondants, comme il a été dit tout à l'heure, parce que cette réaction exige 10 équiv. d'oxygène et sature 2 équiv. de potasse. Mais la formation des homologues inférieurs de ces acides bibasiques exige un excès d'oxygène, 16 équiv., par exemple, pour 3 équiv. d'alcali saturé. La liqueur tend donc alors à devenir alcaline.

Avec les carbures acétyléniques, le mécanisme de la réaction normale est un peu différent, parce que la potasse mise en liberté ne suffit plus pour saturer à la fois l'acide normal et le bioxyde de manganèse. Soit l'allylène, par exemple; son changement en acide malonique



exige le concours de 8/3 d'équivalent de permanganate $\text{Mn}^2\text{O}^8\text{K}$, avec mise à nu de 16/3 MnO^2 et de 8/3 KO.

Sur ces 8/3 KO, l'acide malonique en prend 6/3, et il en reste seulement 2/3 = 10/15 pour le bioxyde de manganèse, au lieu de 16/15, qui répondraient à la composition du manganite normal,

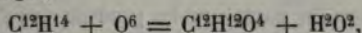


En d'autres termes, le rapport de l'oxygène cédé à la potasse saturée est celui de 4 : 1 au lieu de 5 : 1, qui répondrait au maintien de la neutralité.

Une certaine quantité de bioxyde de manganèse devra donc demeurer libre; or, ce corps joue le rôle d'un acide faible et tend à enlever un peu d'alcali au permanganate. Par conséquent, la liqueur a une tendance à devenir acide, ce qui change complètement le caractère des réactions et la proportion d'oxygène cédée par un même poids de permanganate. Les acides oxalique et malonique étant détruits par

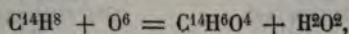
le permanganate dans une liqueur acide, on comprend que l'emploi du permanganate pur soit moins favorable à la transformation régulière de l'allylène et de l'acétylène en acides bibasiques qu'à celle du propylène et de l'éthylène dans les mêmes acides; mais on rétablit la condition normale par l'addition d'un excès d'alcali. Cette condition se rétablirait d'ailleurs d'elle-même avec le permanganate neutre, par suite des fixations d'hydrogène qui répondent à la formation des homologues inférieurs et à celle d'un excès d'acide carbonique.

L'oxydation des carbures forméniques donne lieu à des remarques analogues. Dans le changement de l'hydrure d'hexylène en acide caproïque, par exemple,



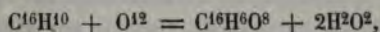
le rapport équivalent entre l'alcali saturé et l'oxygène fixé est celui de 6 : 4. La liqueur doit donc tendre à devenir alcaline, par le fait de cette oxydation.

Même raisonnement pour l'oxydation des carbures benzéniques, avec formation d'acide monobasique.



le rapport étant 6 : 4, la liqueur tend à devenir alcaline.

Dans la formation d'un acide bibasique, tel, par exemple, que l'acide téréphtalique,



ce même rapport, 6 : 4, se maintient et donne lieu à la même remarque.

Au surplus, cette condition a moins d'importance ici que pour les acides oxalique et malonique, parce que les acides monobasiques et bibasiques de la série aromatique, que je viens de citer, peuvent être préparés dans des liqueurs fortement acides.

Telles sont les remarques auxquelles donne lieu l'emploi du permanganate de potasse, comme agent d'oxydation.

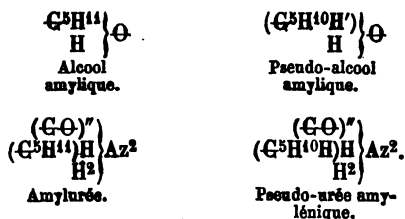
J'ai cru devoir insister sur ces circonstances, afin de montrer comment les réactions simples, en principe, se compliquent par l'intervention nécessaire de certaines conditions générales de mécanique chimique, introduites par les agents spéciaux à l'aide desquels on opère les transformations.

Sur une nouvelle classe d'urées composées, par M. Ad. WURTZ.

En décrivant l'action de l'iodhydrate d'amylène sur le cyanate d'argent, j'ai mentionné le cyanate d'amylène $(\text{C}^5\text{H}^{10}\text{H})^2\text{CyO}$, que j'ai

envisagé comme isomérique avec le cyanate d'amyle (C^5H^{11})CyO. Les expériences suivantes confirment cette manière de voir.

En effet, si le cyanate d'amyle donne de l'amylène, en fixant les éléments de l'ammoniaque, le cyanate d'amylurée donne dans les mêmes circonstances une urée isomérique avec l'amylurée. Les homologues du cyanate d'amylène donneront avec l'ammoniaque des urées isomériques avec les urées que j'ai décrites il y a dix-huit ans. Il existe sans doute entre ces nouveaux corps et les urées proprement dites les mêmes rapports que ceux que l'on constate entre les pseudo-alcools et les alcools, et l'isomérisie qu'on remarque entre tous ces produits admet la même interprétation. L'amylène conserve, dans le pseudo-alcool et dans tous les produits qui s'y rattachent, une certaine individualité, ainsi qu'il résulte des formules suivantes :



Pour préparer la pseudo-urée, on commence par former le cyanate d'amylène en traitant le cyanate d'argent par l'iodhydrate d'amylène; le mélange étant fait à une très-basse température, on le chauffe et on recueille le produit dans des récipients bien refroidis.

Le liquide distillé, qui est doué d'une odeur très-irritante, est agité avec un excès d'ammoniaque aqueuse. Du jour au lendemain il se prend en une masse solide qui constitue une nouvelle urée. On sépare celle-ci et on la fait cristalliser en la dissolvant dans l'eau bouillante.

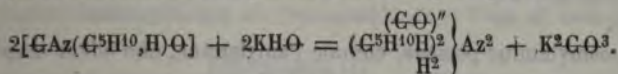
Elle se dépose en magnifiques aiguilles qui fondent vers 151°. Elle se volatilise en partie en donnant un sublimé cristallin, mais en même temps il se manifeste une odeur ammoniacale, indice d'une décomposition partielle.

La pseudo-urée se dissout aisément dans l'alcool; 1 partie de ce corps exige pour se dissoudre dans l'eau 79,3 parties d'eau à 27°. Lorsqu'on la chauffe avec une solution concentrée de potasse caustique dans des tubes scellés, elle se dédouble vers 140 ou 150° en acide carbonique, en ammoniaque et en un alcaloïde liquide plus volatil que l'amylamine avec laquelle il présente de curieuses relations d'isomérisie.

Lorsqu'on arrose les cristaux de pseudo-urée avec de l'acide azotique, se forme un liquide oléagineux qui donne par l'évaporation des cristaux d'azotate d'urée ordinaire.

L'amyliurée ordinaire diffère nettement de son isomère : elle cristallise en lamelles blanches ; elle est trois fois plus soluble dans l'eau que cette dernière.

Le cyanate d'amyène ne se dédouble pas sous l'influence de la potasse caustique en acide carbonique et en amyamine, comme son isomère ; il se convertit en une pseudo-urée diamylénique :



Cette urée se sublime en belles aiguilles dans les ballons scellés où se fait l'opération ; elle est presque insoluble dans l'eau. La potasse ne l'attaque pas à la température de l'huile bouillante.

Lorsqu'on abandonne le cyanate d'amyène au contact de l'eau, il se dédouble en acide carbonique et en une urée qui a la composition de la précédente.

Sur une nouvelle classe d'ammoniaques composées,

par M. Ad. WURTZ.

J'ai décrit, dans une précédente communication, une urée isomérique avec l'amyliurée, et qui est à celle-ci ce que l'alcool pseudoamylique est à l'alcool amylique. En poursuivant ces études, j'ai pu constater que l'isomérisie qui existe entre ces deux derniers corps s'étend aux ammoniaques qui en dérivent. Le but de cette note est de faire connaître l'isoamyamine.

Pour la préparer, on enferme la pseudoamyliurée dans des matras en verre très-résistants, avec une solution concentrée de potasse à laquelle on ajoute des fragments de potasse caustique. On chauffe pendant plusieurs jours, à 150°, au bain d'huile, jusqu'à ce que les cristaux de la pseudo-urée aient entièrement disparu et soient remplacés par un liquide léger. On décante celui-ci après le refroidissement, et on le distille sur de la baryte caustique. Il se dégage d'abord de l'ammoniaque, puis la nouvelle ammoniaque passe à la distillation. A 90°, la baryte est sèche. On purifie ce qui a passé par une nouvelle rectification : c'est l'isoamyamine. Voici les données de l'analyse :

	I	II	III	IV
Matière	0,346	0,217	0,2225	0,301
Eau	0,477	0,292	0,305	0,416
Acide carbonique	0,871	0,557	0,562	0,7675

En centièmes :

	I	II	III	IV	Théorie.
Carbone	68,65	70,00	68,88	68,54	68,96
Hydrogène	15,30	14,93	15,21	15,34	14,94
Azote	"	"	"	"	16,10
					100,00

Pur, ce corps bout à 78°,5 (corrigé) ; sa densité à zéro est 0,755.

Par ces propriétés, il se distingue très-nettement de son isomère l'amyamine, qui bout vers 95°, et dont la densité à zéro a été trouvée 0,815.

L'isoamyamine possède, comme l'amyamine, une odeur ammoniacale très-prononcée. Elle se mêle à l'eau en toutes proportions, en produisant un dégagement très-sensible de chaleur. Cette solution précipite les sels métalliques. Elle ne redissout pas l'hydrate de cuivre.

Lorsqu'on chauffe fortement la vapeur de l'isoamyamine au contact de la baryte caustique, celle-ci devient tout à coup incandescente. Je n'ai point remarqué cette incandescence en faisant passer rapidement la vapeur sur de la baryte fortement chauffée dans un tube de verre. Mais la base volatile s'est décomposée partiellement dans ces conditions, en dégageant une petite quantité de gaz combustibles, et sans que j'aie pu constater la formation de l'amyène.

Il s'est produit en même temps une petite quantité de cyanure de baryum.

L'isoamyamine résiste parfaitement à l'action longtemps prolongée d'une température de 250°.

Le brome décompose énergiquement une solution concentrée d'isoamyamine dans l'eau. Lorsqu'on agite le tout, en présence d'un excès de la base, la température s'élève et le brome se convertit, sans dégagement de gaz, en un liquide jaune orangé. Ce dernier, distillé avec de l'eau, passe sous forme d'un liquide jaune foncé, dense. Chauffé seul, il ne distille pas sans altération, mais se décompose en se boursoufflant et en se charbonnant finalement. Il a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule :



déduite de l'analyse suivante :

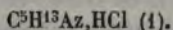
Matière, 0^{gr},4225 ; eau, 0^{gr},283 ; acide carbonique, 0^{gr},5645.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	36,43	36,14
Hydrogène	7,43	7,22

La liqueur alcaline dont ce corps a été séparé renfermait en solution du bromhydrate d'isoamylamine.

Chlorhydrate d'isoamylamine.— On l'obtient en cristaux en dissolvant le sel parfaitement sec dans l'alcool absolu, et ajoutant de l'éther à la solution très-concentrée. Le chlorhydrate se précipite sous forme de paillettes cristallines. Lorsqu'on verse de l'éther sur une solution alcoolique concentrée, et qu'on laisse les deux couches superposées se mêler lentement, le sel se dépose en beaux octaèdres à base carrée. Ces cristaux sont très-brillants. Exposés à l'air, ils s'effleurissent. Le chlorhydrate d'isoamylamine est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sec, il renferme :



Voici les données de l'analyse :

	I	II	
Matière	0,239	0,355	0,341
Eau	0,253	0,376	"
Acide carbonique	0,428	0,635	"
Chlorure d'argent	"	"	0,401

En centièmes :

	I	II	Théorie.
Carbone	48,81	48,77	48,58
Hydrogène	11,75	11,75	11,33
Chlore	29,09	"	28,74

Chlorure double d'isoamylammonium et de platine, $2(\text{C}^5\text{H}^{13}\text{Az}, \text{HCl}), \text{PtCl}_4$.

— Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se distingue par ces caractères du sel d'amylamine correspondant, lequel se précipite immédiatement lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution moyennement concentrée de chlorhydrate d'amylamine.

Soumise à l'évaporation spontanée, une solution aqueuse concentrée laisse déposer le chlorure double d'isoamylammonium et de platine en beaux cristaux rouges, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Analyse :

Matière, $0^{\text{sr}},372$; eau, $0^{\text{sr}},168$; acide carbonique, $0^{\text{sr}},282$.

Matière, $0^{\text{sr}},609$; azote, 27^{cc} à 17° et sous la pression de 761^{mm} .

Matière, $0^{\text{sr}},210$; platine, $0^{\text{sr}},070$.

En centièmes :

		Théorie.
Carbone	20,67	20,46
Hydrogène	5,01	4,77
Azote	5,17	4,77
Platine	33,33	33,63

(1) $\text{C} = 12$; $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{Pt} = 197,4$.

Chlorure double d'isoamylammonium et d'or, $C^5H^{13}Az, HCl, AuCl^3$. — Il se dépose de sa solution aqueuse en cristaux jaunes volumineux, appartenant, comme les précédents, au type du prisme rhomboïdal oblique (1). Analyse :

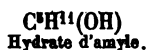
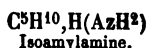
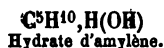
Matière, $0^{\text{gr}}, 633$; eau, $0^{\text{gr}}, 208$; acide carbonique, $0^{\text{gr}}, 320$.

Matière, $0^{\text{gr}}, 3985$; or, $0^{\text{gr}}, 1805$.

En centièmes :

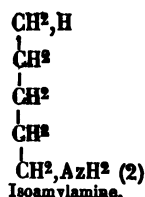
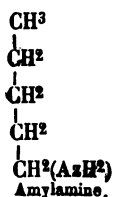
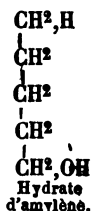
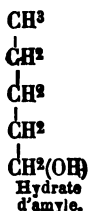
	Expérience.	Théorie.
Carbone	13,79	14,05
Hydrogène	3,64	3,27
Or	45,86	46,13

D'après ce qui précède, il ne saurait rester un doute sur l'isomérisie qui existe entre l'isoamylamine et l'amylamine. Il sera facile d'augmenter le nombre de ces isomères en transformant en urées et en ammoniacques les iodhydrates de butylène, d'hexylène, de caprylène. Quant à l'interprétation de cette isomérisie, elle ne présente point de difficultés : les relations qui existent entre l'isoamylamine et l'amylamine sont de même nature que celles que nous constatons entre l'hydrate d'amylène et l'alcool amylique. Ainsi que nous l'avons admis pour le pseudoalcool, le groupe amylène conserve dans l'isoammoniaque une certaine individualité, ce qu'on exprime par les formules suivantes :



S'il en est ainsi, comment se fait-il que l'isoamylamine ne montre aucune tendance à se dédoubler en amylène et ammoniaque, alors que l'hydrate d'amylène se décompose si facilement en amylène et en eau ? Cette circonstance est due à l'énergie avec laquelle le carbone retient l'azote. Ceci demande un mot d'explication.

Développons les formules précédentes :



(1) M. Friedel a eu l'obligeance de déterminer tous ces cristaux. Je communiquerai ses mesures dans mon Mémoire.

(2) On admet que l'amylène est $(CH^2)^5$. Ceci est une hypothèse qui demande-

Dans l'hydrate d'amylène, l'oxhydyle OH, plus faiblement enchaîné que dans l'hydrate d'amyle, arrache facilement le troisième atome d'hydrogène de CH^2H , lequel est moins fortement uni au carbone que le troisième atome d'hydrogène dans CH^3 .

Dans l'isoamylamine le groupe AzH^2 , bien que rivé plus faiblement au carbone, par l'azote, que dans l'amylamine, est incapable néanmoins d'arracher le troisième atome d'hydrogène de CH^2H , à cause de l'affinité prépondérante du carbone pour l'azote. Cette affinité se révèle dans le fait de la formation du cyanure de baryum par l'action de la baryte sur l'isoamylamine.

Si, comme je le pense, ces raisonnements sont exacts, ils démontrent, par un nouvel exemple, l'utilité de la théorie de l'atomicité dans l'interprétation des isoméries.

Nouvelle théorie de la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur et de sa coloration par le refroidissement,
par M. H. PELLET.

L'auteur termine son Mémoire par les conclusions suivantes :

La théorie de M. Personne concernant la décoloration de l'iodure d'amidon ne peut subsister longtemps en présence des expériences nouvelles décrites dans mon Mémoire :

1° Le phénomène de la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur, observé dans l'expérience de cours, est dû à ce que cet iodure d'amidon se dissout à chaud dans l'amidon en excès; s'il apparaît par le refroidissement, c'est qu'il devient moins soluble;

2° L'iodure d'amidon est décomposé vers 100° en iode qui se volatilise et en amidon;

3° L'iodure bleu ne se décolore pas vers 80° dans un liquide comme l'alcool dans lequel il est insoluble à chaud comme à froid;

4° On doit considérer l'iodure d'amidon comme un véritable sel, se dissolvant mieux à chaud qu'à froid dans certains véhicules.

En résumé, ma nouvelle théorie expliquant les phénomènes observés jusqu'à ce jour sur l'iodure d'amidon, peut être formulée ainsi :

L'iodure d'amidon se décolore par la chaleur et se colore par le refroidissement, parce que cet iodure est soluble à chaud dans certains liquides, tels que l'amidon en solution, le sel, etc., et qu'il y est peu soluble ou insoluble à froid.

rait à être discutée. Mais l'explication de l'isomérisie qui nous occupe est indépendante de cette hypothèse.

Etude de la racine de luzerne.—Son application à la fabrication du papier, par M. Gaston TISSANDIER.

Depuis quelques années, les matières premières employées à la fabrication du papier deviennent de plus en plus rares. La France produit soixante-quinze millions de papier par an, l'Angleterre en fabrique cent millions, et les Etats-Unis plus de deux cents millions; les Américains et les Anglais se disputent le chiffon du continent, qui ne peut en produire que des quantités très-limitées. L'emploi de la paille comme matière première enlève à l'agriculture un de ses plus précieux auxiliaires, tandis que l'emploi des plantes textiles usitées et du bois ne donne que des résultats très-médiocres.

M. Caminade, qui, par la nature de son commerce, a été frappé de la rareté des matières premières, vient de trouver une nouvelle et importante mine de pâte à papier, dans la racine profonde de la luzerne. Cette racine, qui atteint souvent une longueur de deux mètres, est riche en filaments textiles, et il est étonnant qu'on n'ait pas songé depuis longtemps à l'utiliser. M. Caminade nous a confié le soin d'étudier la nouvelle fabrication qu'il avait en vue, et nous nous sommes d'abord rendu compte de la richesse de la racine de luzerne en pâte à papier.

On a fait bouillir pendant huit heures 1 kilogramme de racine de luzerne dans une lessive de soude caustique marquant 8 degrés Baumé. Après un lavage à grande eau, la pâte obtenue a été blanchie dans un bain d'hypochlorite de chaux, soumise à un nouveau lavage, séchée à 100° cent. et pesée. La même expérience a été répétée sur la racine écrasée à la meule et lavée, et sur la racine effilochée. Voici les résultats de ces opérations :

Rendement en pâte à papier pour 100 kilog. à l'état sec.

Racine brute	47 ^{kil} ,500
— écrasée et lavée	56 ^{kil} ,400
— effilochée	66 ^{kil} ,400

Ces résultats ont été vérifiés sur 50 kilog. Enfin, M. Persoz a bien voulu faire un dosage de pâte à papier sur la racine écrasée; il a été conduit au nombre 56,00, bien rapproché du nôtre, 56,40. La paille à l'état sec donne 45 p. % de pâte à papier, et le chanvre 62,50; on voit donc que la racine de luzerne se présente comme une matière première riche et fructueuse. Le papier de racine de luzerne, déjà fabri-

qué en grand par quelques industriels, est souple, blanc et de belle qualité; il peut rivaliser avec les produits les plus remarquables.

Si l'on n'a jamais contesté la qualité du nouveau papier, on a souvent prétendu que la racine de luzerne n'existait pas en assez grande quantité pour être exploitée. M. Caminade, dans une remarquable brochure (1), a complètement dissipé ces incertitudes. Il existe en France 5 millions d'hectares en prairies artificielles; en admettant que nous ne possédions que cinq cent mille hectares de luzernières et que l'on n'en arrache que le cinquième tous les ans, on arrive au chiffre de 900 millions de matière première récoltable par an. Supposons que ces chiffres soient exagérés, réduisons-les notablement et il ne nous restera pas moins une masse énorme de matière première qu'on peut utiliser.

En examinant, par une série d'expériences précises, les quantités de soude caustique, de chlore, utilisés pour la fabrication du nouveau papier, nous avons fourni à M. Caminade des chiffres qui lui ont permis de calculer le prix de revient de la pâte de racine de luzerne.

D'après des calculs consciencieux, il est certain que la racine de luzerne peut être achetée au prix de 7 fr. les 100 kilog., en permettant de produire encore une substance à bon marché. Mais, a-t-on encore objecté, en enlevant à l'agriculture la racine de luzerne, ne lui enlèverait-on pas un engrais précieux? Cette objection s'efface comme les autres par les résultats analytiques.

La racine de luzerne, d'après nos analyses, offre la composition suivante :

Azote = 1,225 0/0.
Cendres = 6,05 0/0.

Composition des cendres :

Carbonate de soude	7,46
— potasse	29,70
Sulfates alcalins	2,80
Chlorures alcalins	2,93
Carbonate de chaux	54,21
Silice	2,81
Oxyde de fer	traces
Acide phosphorique	0,09
	100,00

Un semblable produit, employé comme engrais, ne vaut pas 2 fr. les 100 kilog. Il ne tardera sans doute pas à valoir trois fois plus. On cou-

(1) *Application de la racine de luzerne à la pâte à papier.* Orléans, 1866.

prend donc, d'après ces chiffres, l'importance que peut prendre la nouvelle industrie.

Ajoutons toutefois que nous n'avons ni l'autorité ni l'expérience nécessaires pour donner ici aucune appréciation personnelle. Nous devons nous borner à signaler nos résultats analytiques, et quant aux argumentations d'un autre ordre, elles ne sont que l'écho de celles de M. Caminade.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les procédés de dessiccation des gaz, par M. R. FRESSENIUS (1).

D'après les recherches de l'auteur, le chlorure de calcium ne dessèche l'air que d'une manière incomplète, car l'air qui a été desséché ainsi et qui ne cède plus d'humidité au chlorure de calcium, en perd encore lorsqu'on le met en contact avec l'acide sulfurique : 10 litres d'air desséché par le chlorure de calcium cèdent encore 0^{sr},0068 à 0^{sr},0097 d'eau à l'acide sulfurique; le chlorure de calcium desséché et le chlorure fondu agissent de la même manière, seulement ce dernier opère plus vite la dessiccation. La chaux anhydre dessèche moins bien et moins vite que le chlorure de calcium, ainsi que le sulfate de cuivre anhydre, qui dessèche pourtant mieux que la chaux. L'anhydride phosphorique enlève encore de l'humidité à l'air desséché par l'acide sulfurique (10 litres d'air cèdent, dans ce cas encore, 0^{sr},0011 à 0,0023 grammes d'eau).

Le chlorure de calcium humide ne cède que des quantités très-faibles d'eau à l'air desséché par l'acide sulfurique. Tous ces résultats conduisent l'auteur à poser quelques règles pour la dessiccation :

1) Lorsqu'on veut déterminer la quantité d'eau que contient une substance, en la calcinant dans un courant d'air sec, il faut que cet air soit desséché par les mêmes agents qui servent à condenser l'eau dégagée.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 177.

2) Lorsqu'on a à déterminer le poids d'un corps par l'augmentation de poids que subit un appareil taré (dosage de l'acide carbonique), il faut que l'agent destiné à retenir l'humidité soit aussi énergique que possible; tel est l'acide sulfurique concentré.

3) Dans la méthode de dosage de l'acide carbonique, qui consiste à faire passer le gaz dans un tube rempli de chaux sodée, et terminé par du chlorure de calcium pour retenir l'eau qui pourrait quitter la chaux sodée, il faut que le gaz soit d'abord desséché par du chlorure de calcium et non par de l'acide sulfurique (1).

Sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.

par M. R. WEBER (2).

On admet, en général, que dans les chambres de plomb l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique formé par l'action de l'eau sur l'acide hypoazotique. Cette explication est basée sur ce que l'acide sulfureux sec n'est pas oxydé par l'acide hypoazotique, mais qu'il l'est par l'acide azotique; or, l'acide azotique, tel qu'il se forme dans les chambres de plomb, est un acide très-faible, ne contenant que 2 à 3 p. $\frac{1}{100}$ d'acide réel, et l'auteur établit qu'un tel acide est à peu près sans action sur l'acide sulfureux à 40°, tandis que dans les chambres de plomb cette oxydation est très-rapide. Pour se rendre compte de l'origine de cette oxydation, l'auteur a étudié l'action de l'acide sulfureux sur les produits de la décomposition de l'acide hypoazotique par l'eau. Lorsqu'on a employé pour cette décomposition un grand excès d'eau, la liqueur renferme de l'acide azoteux et est très-apte à oxyder l'acide sulfureux, et cette oxydation n'a pas lieu aux dépens de l'acide azotique formé, car celui-ci se retrouve dans la solution.

L'acide sulfureux n'a pas d'action à froid sur un mélange de 10 parties d'acide sulfurique à 1,360 de densité et de 2 parties d'acide azotique pur; mais si l'acide sulfurique a une densité de 1,395, la liqueur se colore en bleu; si cette densité est égale à 1,530, elle se colore en vert, et si la densité est égale à 1,740, le liquide devient violet. Si l'on continue l'action de l'acide sulfureux sur ces mélanges ainsi colorés, il se décolorent en dégageant du bioxyde d'azote, et la liqueur renferme alors de l'acide azoteux qui cède très-facilement de l'oxygène à l'acide sulfureux.

(1) L'ordre d'efficacité indiqué ici pour les principaux corps avides d'eau confirme ce que M. Dumas avait constaté il y a déjà assez longtemps à l'occasion de ses déterminations de densités des gaz et de la synthèse de l'eau par l'oxyde de cuivre et l'hydrogène.

F. L.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvii, p. 487 (1866), n° 8.

Le rôle de l'eau dans la fabrication de l'acide sulfurique n'est donc pas de transformer l'acide hypoazotique en bioxyde d'azote et en acide azotique, mais de prédisposer, par la formation de l'hydrate sulfurique, l'acide sulfureux à s'oxyder aux dépens de l'acide azoteux qui se forme. On sait, en effet, que l'eau favorise singulièrement l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène libre ou combiné à certains corps, tels que l'acide sélénieux, l'acide arsénique, etc., qui ne sont pas décomposés par l'acide sulfureux sec.

Sur quelques réactions de l'acide chlorosulfurique,

par M. F. BAUMSTARK (1).

L'acide chlorosulfurique SHClO^3 , obtenu par l'action du perchlorure de soufre sur l'acide sulfurique fumant, agit énergiquement sur la plupart des matières organiques; avec l'alcool, il donne du *sulfate d'éthyle* et de l'*acide éthyl-sulfurique*; avec l'éther, il ne donne que du sulfate neutre d'éthyle.

Chauffé à 140° avec de l'acide acétique, il donne un mélange d'*acide sulfoglycolique* $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}\cdot\text{O}^5$ et d'*acide disulfométholique* $\text{GH}^4\text{S}^2\text{O}^6$. Il transforme de même l'acide butyrique en *acide disulfopropiolique*



Enfin, l'anhydride acétique donne une masse cristalline radiée, qui est un acide bibasique $\text{C}^2\text{H}^6\text{S}\cdot\text{O}^7$, fournissant des sels cristallisables.

Sur l'acide chromique cristallisé, par M. RAMMELSBERG (2).

L'acide chromique cristallisé, tel qu'on l'obtient par la décomposition du bichromate de potasse par l'acide sulfurique, est généralement considéré comme de l'anhydride chromique. Dans le traité de chimie de MM. Pelouze et Fremy, cet acide est considéré comme hydraté; de son côté, M. Naquet est porté à croire que l'on ne connaît pas l'anhydride chromique; l'auteur a soumis cet acide à de nouvelles recherches et ses analyses lui ont démontré que l'acide chromique cristallisé ordinaire est réellement un anhydride.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 314.

(2) *Poggendorff's Annalen*, 1866, n° 3.

Action de la lumière sur l'iodure de plomb,par **M. WERNER SCHMID** (1).

L'iodure de plomb est très-facilement impressionné par la lumière; cette action est aisément mise en évidence par l'addition de l'empois d'amidon. L'auteur a examiné les conditions dans lesquelles cette influence de la lumière se manifeste. L'iodure de plomb sec n'est pas décomposé par la lumière; à l'état humide, au contraire, la décomposition a lieu facilement. La présence de l'air est nécessaire pour que cette décomposition s'opère (2). L'action, quoique très-sensible, est faible; elle consiste en une perte d'iode; la couleur du sel devient plus claire, et il se forme de l'oxyde et du carbonate. Tous les corps qui ont de l'affinité pour l'iode, comme l'empois d'amidon, accélèrent l'action de la lumière sur l'iodure de plomb. Enfin, ce ne sont que les rayons directs du soleil qui agissent; la lumière diffuse est sans action.

Sur l'hydrate de peroxyde de cuivre, par **M. C. WELTZIEN** (3).

Lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène à une solution de sulfate cuproammonique, on observe un vif dégagement d'oxygène, et il se forme un précipité d'un vert olive qui est sans doute identique avec le peroxyde de cuivre de Thénard. Exposé à l'air, ce précipité se dessèche en une masse d'un brun verdâtre. Ce composé est impur; il contient un peu de silice provenant du bioxyde de baryum; sa formule paraît être H^2CuO^3 .

Ce corps donne avec l'acide chlorhydrique étendu du chlorure cuivrique, du peroxyde d'hydrogène, de l'eau et un peu d'oxygène libre. Il ne se dégage pas de chlore dans ces circonstances. Mais si l'on opère cette réaction en présence du mercure, il se forme du chlorure mercurieux, ce qui montre que dans ces conditions il y a formation de chlore. Le peroxyde d'hydrogène se comporte de la même façon.

Le peroxyde de baryum donne, suivant la concentration, du chlore ou de l'oxygène.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 493.

(2) L'influence de la lumière sur l'iodure de plomb a déjà été mentionnée par M. Roussieu (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XLVII, p. 154, 1856), qui a également indiqué les conditions nécessaires pour que cette action se manifeste. Sur un seul point il y a contradiction: M. Roussieu a trouvé que l'air était sans influence et que l'action de la lumière sur l'iodure de plomb s'exerçait également dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique. Ed. W.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 519 (1866).

Les peroxydes de manganèse, de plomb, de cuivre, ne donnent que du chlore.

Quant à la formation de l'hydrate de peroxyde de cuivre par l'action du peroxyde d'hydrogène sur le sulfate cupro-ammonique, elle concorde avec l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'azotate argento-ammonique, avec cette différence pourtant que le peroxyde d'argent est réduit en argent métallique.

Sur un nouveau sulfure double de mercure et de potassium,
par M. R. SCHNEIDER (1).

Le sulfure double $\text{KS, HgS} + 5\text{HO}$, qui forme des aiguilles incolores, stables seulement dans une solution de potasse, se transforme après quelques années, en partie, en cristaux rhomboïdaux d'un vert olive et d'un éclat nacré. Ces cristaux verts furent séparés des aiguilles blanches non transformées, en chauffant légèrement la solution alcaline dans laquelle ces dernières se dissolvent plus facilement; traités par l'eau, par l'acide chlorhydrique, par l'ammoniaque ou les alcalis bouillants, ils donnent du sulfure de mercure qui conserve la même forme. Ce sel a pour composition KS, 2HgS . Chauffé dans un petit tube, il fond d'abord en une masse brune, puis il donne un sublimé de mercure et de sulfure de mercure, et un résidu de sulfure de potassium.

Recherches sur les combinaisons sulfocyaniques,
par M. O. HERMES (2).

Acide sulfocyanhydrique aqueux. — La préparation de ce corps par la distillation du sulfocyanure de potassium avec l'acide sulfurique étendu n'est pas à recommander, car le rendement est très-faible, et il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone; le résultat n'est pas meilleur lorsqu'on décompose par l'acide sulfurique une solution alcoolique de sulfocyanure d'ammonium; le produit distillé possède alors une odeur repoussante et renferme beaucoup d'éther sulfocyanique. Dans les deux cas, le résidu renferme non du sulfure de cyanogène, mais de l'acide persulfocyanhydrique qu'on peut obtenir en reprenant ce résidu par l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement à l'état d'aiguilles.

L'auteur prépare l'acide sulfocyanhydrique en décomposant le sul-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 488.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 465, 1866, n° 8.

focyanate de mercure en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré; le rendement est alors théorique et l'on obtient une solution très-chargée d'acide sulfocyanhydrique, qu'on débarrasse de l'excès d'hydrogène sulfuré, en agitant la liqueur avec un peu de sulfocyanure de mercure. La solution renferme alors 12,7 p. $\frac{0}{0}$ d'acide sulfocyanhydrique anhydre, et sa densité à 17° est égale à 1,040; elle est incolore, très-acide, et son odeur est pénétrante; cette solution n'est pas vénéneuse, comme l'auteur s'en est assuré en expérimentant sur des chiens et des lapins. Après quelques jours, cette solution se colore en jaune, même dans l'obscurité, et il s'y forme des aiguilles d'acide hypersulfocyanhydrique. Si la solution ne renferme que 5 p. $\frac{0}{0}$ d'acide, elle se conserve bien pendant plusieurs mois.

Le sulfure de mercure qui se forme dans cette réaction est rouge lorsque la quantité d'eau n'est pas considérable; lorsque pour 1 partie de sulfocyanure de mercure il y a 5 parties d'eau, le sulfure de mercure est noir.

Acide sulfocyanhydrique anhydre. — Cet acide se prépare d'après la méthode de M. Wöhler, en décomposant le sulfocyanure de mercure sec par l'hydrogène sulfuré sec; le sel s'échauffe et le produit formé vient se condenser dans un récipient placé dans un mélange réfrigérant, en gouttelettes incolores qui jaunissent rapidement; ce liquide ne tarde pas à cristalliser, mais la chaleur seule de la main suffit pour le liquéfier de nouveau. Une goutte de ce produit, placée sur un verre de montre, se volatilise rapidement et laisse un résidu jaune, d'abord visqueux, puis solide. Ce résidu n'est pas de l'acide hypersulfocyanhydrique. On ne peut pas opérer sur de grandes quantités de sulfocyanure de mercure, car il se produit alors une explosion.

Le produit solide jaune dont il vient d'être question peut être obtenu plus facilement de la manière suivante :

A 50 grammes d'une solution concentrée de sulfocyanure d'ammonium on ajoute 150 $\frac{0}{0}$ d'acide sulfurique à 1,480 de densité; la température s'élève un peu, le liquide devient rouge et se trouble; à sa surface se rassemblent des gouttelettes d'abord claires, puis d'un jaune foncé, finissant par former une couche très-distincte : en même temps, il se produit un bruissement très-fort, surtout par l'agitation, et le thermomètre finit par monter à 47°. Les parois supérieures du vase se recouvrent de cristaux, et au bout de six heures toute la couche supérieure se prend en une masse cristalline. Ce produit, exposé à l'air, répand une odeur très-irritante, et le produit liquide, mis sur la peau, avant sa solidification, y produit une action vésicante énergique. L'auteur pense

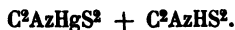
que ce produit solide est un corps analogue à la cyamélide, mais renfermant du soufre au lieu d'oxygène, et ayant avec l'acide sulfocyanhydrique les mêmes rapports que la cyamélide elle-même présente avec l'acide cyanique, son isomère; mais il n'a pu amener ce corps à un degré suffisant de pureté pour en faire l'analyse.

Sulfocyanure de lithium. — L'auteur a fait l'étude de quelques sulfocyanures, obtenus généralement par l'action de l'acide sulfocyanhydrique sur les carbonates métalliques. Le sulfocyanure de lithium forme des lamelles déliquescentes, cristallisant au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique; il est soluble dans l'alcool.

Sulfocyanure de glucium. — Il cristallise difficilement; il est soluble dans l'alcool.

Sulfocyanure de mercure. — Le sulfocyanure mercurieux ne paraît pas exister, et le précipité gris que l'on obtient en ajoutant du sulfocyanure de potassium à un sel mercurieux renferme du sulfocyanure mercurique et du mercure métallique; avec le carbonate mercurieux et l'acide sulfocyanhydrique, le résultat est le même.

Le *sulfocyanure mercurique*, que l'on obtient par double décomposition avec le sel potassique et l'azotate mercurique, est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre de ces sels; aussi la décomposition doit-elle se faire équivalent pour équivalent. C'est une poudre blanche dont la décomposition a lieu à 165°. Sa propriété caractéristique est de se décomposer en se boursouflant beaucoup. Mélangé avec du chlorate de potasse, il est très-explosible. Chauffé en vase clos, il donne du sulfure de carbone, du sulfure de mercure et du mellon. On peut le faire cristalliser dans l'eau bouillante ou dans l'alcool; il est aussi un peu soluble dans l'éther. L'acide sulfocyanhydrique le dissout et cette solution donne par l'évaporation des aiguilles jaunes qui ont pour composition :



Sulfocyanure de thallium. — Déjà décrit par M. Kuhlmann.

Acide hypersulfocyanhydrique. — S'obtient rapidement en mélangeant une solution de sulfocyanure d'ammonium avec 3 fois son volume d'acide sulfurique à 1,340 de densité; le mélange, d'abord rouge, devient jaune et se trouble; après quelques heures, il se dépose des aiguilles jaunes qu'on recueille, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante, qui en dissout $\frac{1}{420}$. Sa solution donne avec le chlorure ferrique un précipité d'un rouge pâle, et avec l'azotate d'argent un précipité jaune qui se décompose facilement en

donnant du sulfure d'argent, lorsqu'on le chauffe ou lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherche du chlore, du brome et de l'iode par l'analyse spectrale, par M. AL. MITSCHERLICH (1).

Cette méthode est fondée sur l'observation des spectres que donnent le chlorure de brome et l'iodure de cuivre; ceux-ci sont caractérisés, le premier par des raies correspondant aux divisions 105 et 109 de l'échelle spectrale, et par une bande claire s'étendant des divisions 85 à 87; le second par des bandes claires situées aux divisions 85, 88 1/2 et 92°; et le 3° par des bandes placées aux divisions 96, 99 et 102° 1/2. On peut ainsi reconnaître, dans un mélange, 1/4 p. 0/0 de chlore, 1/2 0/0 de brome et 1 p. 0/0 d'iode.

On mélange la substance à analyser avec la moitié de son poids de sulfate d'ammoniaque et un dixième d'oxyde de cuivre, et on chauffe ce mélange dans un courant d'hydrogène; la flamme de ce gaz donne d'abord le spectre de l'oxyde de cuivre jusqu'à ce que celui-ci soit réduit, puis les spectres des sels halogénés de cuivre. Comme le sulfate d'ammoniaque peut quelquefois nuire en obscurcissant le spectre, l'auteur recommande encore une autre marche; on précipite le chlore, etc., par l'azotate d'argent, puis on mélange le précipité sec avec de l'oxyde de cuivre; la sensibilité de la méthode se trouve ainsi considérablement augmentée.

Composition de l'eau de la Mer Morte et du Jourdain, par M. A. TERREIL (2).

Nous prenons parmi les nombreuses analyses de l'eau de la Mer Morte une analyse de l'eau faite à la surface et une autre de l'eau puisée à 300 mètres de profondeur :

	Eau de la surface.	Eau puisée à 300 mètres.
Densité à + 15°	1,0216	1,2563
Résidu salin sec	27,078	278,135
Eau	972,922	721,865

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 218 (1866), n° 4.

(2) *Comptes rendus*, t. Lxii, p. 1329.

	Eau de la surface	Eau puisée à 300 mètres
Chlore	17,628	174,985
Brome	0,167	7,093
Acide sulfurique	0,202	0,523
— carbonique	traces	traces
— sulfhydrique	traces	traces
Magnésium	4,177	41,428
Calcium	2,150	17,269
Sodium	0,885	14,300
Potassium	0,474	4,386
Ammoniaque	traces	traces
Alumine et fer	traces	traces
Silice	0,006	traces
Matières organiques	traces	traces
	25,709	259,984

Composition de l'eau du Jourdain prise par M. Louis Lartet au g.
des Ghawarinechs :

Résidu sec	0,873
Eau	999,127
Chlore	0,425
Acide sulfhydrique	0,034
— carbonique	traces
Soude	0,229
Chaux	0,060
Magnésie	0,065
Potasse	traces
Silice, alumine et fer	traces
Matière organique	traces
Substances non dosées	0,060
	0,873

Voici les conclusions de l'auteur :

- 1° La densité de l'eau de la Mer Morte croît avec la profondeur.
- 2° L'eau de la Mer Morte ne présente point dans toute son étendue et à une même époque une composition identique, abstraction même des parties qui avoisinent les rivières et les sources.
- 3° La concentration de cette eau est également très-variable : l'eau puisée à 60 mètres de profondeur à l'est de Wady-Mrabba tient plus de sels que l'eau puisée à 200 mètres à l'est du Feschkah.
- 4° L'eau recueillie au nord de Sodome, dans la partie qui forme une guene, contient, contrairement à ce que l'on observe pour l'eau ordinaire de la Mer Morte, plus de chlorure de sodium que de chlorure de magnésium. Cette particularité explique la présence de petits poissons dans cette eau.

5° Les éléments qui constituent les matières salines restent proportionnellement les mêmes, que l'eau soit prise à la surface ou à diverses profondeurs; les bromures seuls semblent se concentrer beaucoup dans les couches qui atteignent 300 mètres.

6° Les eaux de la Mer Morte ne contiennent point d'iode ni d'acide phosphorique.

7° Les résidus salins n'accusent au spectroscope ni lithine, ni césium, ni rubidium.

Les proportions, relativement considérables, de brome et de potasse que renferment ces eaux, doivent fixer l'attention des industriels.

8° Les résidus salins, laissés par les eaux de sources et de rivières qui avoisinent la Mer Morte, se composent de chlorures, de sulfates, de carbonates de chaux, de magnésie, de soude et de potasse. Ils ne contiennent pas de brome en quantité appréciable à l'analyse.

Analyse des eaux de Vergèze (source des Bouillants et source Granier). Microzyma et autres organismes contenus dans ces eaux, par M. A. BÉCHAMP (1).

Ces eaux contiennent de notables quantités d'acide acétique et d'acide butyrique. Les deux sources sont froides. La densité de la source des Bouillants est de 1,0008 à 18°; celle de la source Granier est 1,0014 à 17°. Composition rapportée à 1000 centimètres cubes.

	Source des Bouillants. gr.	Source Granier. gr.
Acide carbonique	1,600	1,400
— sulfurique	0,036	0,124
— silicique	0,022	0,022
— butyrique	0,0022	0,0024
— acétique		
Chlore	0,0328	0,0306
Potasse	0,0028	0,0027
Ammoniaque	0,0040	traces.
Soude	0,0303	0,0241
Chaux	0,2950	0,4490
Magnésie	0,0100	0,0140
Oxyde de manganèse	traces.	traces.
Protoxyde de fer	0,0082	0,0059
Alumine	0,0008	0,0011
Oxyde de cuivre	non décelables dans 25 litres.	décelables dans 25 litres.
Arsenic		
Matières organiques	0,1200	0,0800 (2)
Azote	5 ^{c.c.} , 5	
Oxygène	2 ^{c.c.} , 4	

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 559 (1866).

(2) De ce poids doit être retranché celui des acides organiques.

Pour la recherche des acides gras, on a évaporé 50 litres d'eau après y avoir ajouté une quantité de potasse suffisante pour précipiter la plus grande partie de la chaux à l'état de carbonate. La liqueur, réduite à 1 litre, a été filtrée, rendue franchement acide par l'acide sulfurique et distillée. Le produit de la distillation était acide. Ayant recueilli les $\frac{19}{20}$ du produit, on l'a saturé par la soude et on a décomposé de nouveau les sels par l'acide phosphorique. C'est dans le produit de cette distillation que les acides ont été dosés alcalimétriquement. Dans une autre détermination, on a trouvé 0^r,312 d'acides volatils dans 40 litres d'eau des Bouillants.

Une autre source de cette eau, la source Dulimbert, ne dépose que très-peu, contient moins de matières organiques et ne fournit pas de quantités dosables d'acides volatils. L'eau de cette source se conserve très-bien; il n'en est pas de même des deux autres et surtout de la source Granier. 10 litres de celle-ci laissent déposer environ 4 grammes d'une matière pulvérulente grise; ce dépôt contient un nombre considérable de corpuscules mobiles qui paraissent identiques à ceux que l'auteur signale dans la craie naturelle. Ce dépôt contenait :

Carbonate de chaux	15,9
Carbonate de magnésie	0,2
Sulfure de fer	traces.
Protoxyde de fer	0,4
Peroxyde de fer	1,2
Alumine	1,0
Silice soluble	0,1
Oxyde de cuivre	traces.
Arsenic	»
Argile, sable, matières organiques insolubles	80,5
Eau et perte	0,7
	100,0

4 grammes de ce dépôt ont été introduits dans de l'eau sucrée créosotée. La fermentation s'est établie rapidement. Les gaz contenaient :

Acide carbonique	21
Hydrogène	79
	100

La liqueur renfermait des acides lactique, butyrique et acétique. Les boues des Bouillants contiennent, outre les mycrozoma, beaucoup de navicules, des algues microscopiques, des diatomées. Ces boues ont la composition générale du dépôt de la source Granier.

Indépendamment des boues qui se déposent, les parois de la piscine

se couvrent de conferves, mélange de navicules, d'algues, etc., où l'on voit des paramécies et des microzoma.

Ces conferves lavées, puis abandonnées dans un vase à précipités, dégagent des gaz; ces gaz, traités par la potasse, laissent un résidu qui brûle avec une flamme bleue comme l'hydruure de méthyle.

L'auteur conclut de ces faits que les microzoma sont la cause de la formation des acides gras dans ces eaux et que l'aliment qu'ils consomment est la matière organique, sans doute d'origine géologique, que ces eaux renferment. Enfin, lorsqu'une eau devient sulfhydrique, ce n'est pas tant le fait du contact d'une matière organique quelconque que le fait de quelque organisme plus ou moins voisin des microzoma.

Action de l'eau sur les cobaltcyanures; leur dosage volumétrique,
par M. C. BRAUN (1).

Le cobaltcyanure de potassium, si stable en présence de certains agents, même énergiques, éprouve au contact de l'eau une décomposition très-sensible. Une solution aqueuse étendue de ce sel, conservée dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière, contracte, au bout de quelque temps, l'odeur de l'acide cyanhydrique. Une solution alcoolique du même sel, telle qu'on l'obtient en précipitant sa solution aqueuse par l'alcool à 90 centièmes et filtrant, additionnée de soude, se décompose aussi au bout de quelques mois; dans ce cas, la liqueur renferme du formiate d'éthyle.

On peut doser volumétriquement les cobaltcyanures en ajoutant à leur solution du chromate de potasse, puis une liqueur titrée d'azotate d'argent; l'acide cobaltocyanhydrique est alors précipité entièrement, et le terme de l'opération est indiqué par la coloration du précipité qui se forme, coloration qui est due à la formation de chromate d'argent.

Recherche de l'azote dans l'acier, par M. GRAHAM STUART (2).

Les expériences de M. Graham Stuart ont été entreprises dans le but de jeter quelque lumière sur cette question si débattue : l'azote est-il un élément essentiel de l'acier? Les recherches ont été faites, d'après la méthode indiquée par M. Fremy, sur de l'acier fondu, sur de l'acier poule, sur de l'acier Bessemer, et sur la variété désignée sous le nom de fer spéculaire (*spiegeleisen*).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 283.

(2) *Journal of the Chemical Society*, novembre 1864.

Les premiers essais, au nombre de onze, ont été faits en dirigeant de l'hydrogène aussi pur que possible, lavé sur la potasse et sur la ponce sulfurique, desséché sur le chlorure de calcium, dans un tube à analyse renfermant 15 à 20 grammes de métal, tantôt finement pulvérisé et tamisé, tantôt en fils, tantôt en copeaux. Le tube était chauffé au rouge et communiquait avec un tube de Will, chargé d'acide sulfurique titré destiné à absorber l'ammoniaque fournie par l'action de l'hydrogène sur l'azote du métal. Dans ses premiers essais, M. Graham Stuart a reconnu, en effet, la présence d'une certaine quantité d'azote dans les variétés d'acier soumises à l'expérience, mais craignant alors que cet azote ne provint soit d'une impureté de l'hydrogène, soit d'une certaine quantité d'air restée dans l'appareil, il résolut de recommencer ses essais, en se mettant à l'abri de toute erreur de ce genre. Dans ce but, l'hydrogène, avant d'arriver au tube à analyse, fut dirigé dans un tube rempli de chaux sodée portée au rouge, chargé d'opérer la transformation en ammoniaque de tout l'azote fourni par l'hydrogène. Un tube à acide sulfurique, précédant le tube à analyse, devait absorber l'ammoniaque. Dans ces conditions, M. Graham Stuart n'a plus trouvé d'azote que dans un seul cas, et ce fait lui a paru le résultat d'un accident.

Mais la difficulté d'opérer avec l'appareil compliqué que nous venons d'indiquer fit bientôt renoncer M. Graham Stuart à suivre la marche ci-dessus; il pensa qu'en apportant plus de soin encore qu'il n'avait fait jusqu'alors à la préparation de l'hydrogène, et en faisant passer ce gaz pendant longtemps, avant l'expérience, dans l'appareil, il arriverait à purger complètement celui-ci d'azote.

De nouvelles expériences, entreprises dans ces conditions, lui ont donné les résultats suivants :

Nature de l'acier employé.	Quantité pesée.	Durée de l'expérience.	Quantité d'azote obtenue.	
—	grammes.	heures.	—	—
Fer spéculaire en poudre fine	7,190	3/4	0,000	p. 99,
Acier fondu en copeaux	15,586	3 1/4	0,000	—
Fer en copeaux	25,713	2	0,0051	—
Acier fondu en fils	14,6215	6	0,000	—
—	15,077	3	0,000	—
—	40,037	3	0,0023	—
Acier fabriqué en chauffant				
le fer dans CO	8,003	2	0,0015	—
Spiegeleisen en grains	80,000	4	0,000	—

Dans une autre série d'expériences où l'acier était mélangé avec de l'a-

chaux sodée, M. Graham Stuart a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Nature de l'acier.	Quantité pesée.	Quantité de chaux sodée ajoutée.	Durée de l'expérience.	Quantité d'azote obtenue.	
	grammes.	grammes.	heures.	grammes.	p. 0/0
Acier fondu, en fils	6,335	6,3	2 1/2	0,000	—
—	5,000	5,0	6 1/2	0,000	—
Acier de cémentation, en fils	5,091	5,0	4 1/4	0,000	—
Fer, en fils	10,117	5,0	3	0,000	—
Acier de cémentation, en fils	9,980	4,3	2	0,010	—
Acier fondu, en fils	21,0405	15,0	2	0,0009	—
Acier de cémentation, en fils	19,456	6,7	1	0,004	—

En résumé, après avoir discuté la valeur de ses expériences, et mis de côté quelques-unes d'entre elles où il a cru reconnaître quelques causes d'erreur, M. Graham Stuart déclare qu'à ses yeux l'azote n'est pas un élément essentiel à la constitution de l'acier, et il conclut ainsi :

« Sans vouloir abaisser la valeur des recherches accomplies par d'autres personnes, nous pouvons douter que l'azote obtenu dans leurs expériences ait une autre source que les causes d'erreur que nous avons observées nous-même. Entre nos mains, la méthode adoptée par M. Fremy pour doser l'azote dans le fer nous a donné des résultats différents de ceux qu'il a fait connaître.

Sur la recherche de petites quantités de cuivre dans l'économie,
par M. W. LOSSEN (1).

Dans un travail récent (2), M. Ulex a trouvé qu'il y a des traces de cuivre répandues dans tout l'organisme; l'auteur a répété ces expériences en suivant la même marche; il est d'abord arrivé au même résultat, mais présumant que l'emploi de la lampe à gaz, qui est faite en laiton, pouvait avoir une influence sur l'issue de l'analyse, il a employé des appareils d'où le cuivre était complètement exclu, puis, opérant de même, il est arrivé à des résultats négatifs, d'où il conclut que le cuivre qu'il avait précédemment trouvé par la méthode de M. Ulex provenait des appareils; des expériences répétées rendent cette explication très-plausible.

Il faut donc avoir soin, chaque fois que l'on recherche de très-petites quantités de cuivre, d'employer des appareils dans lesquels ce métal est rigoureusement exclu.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 460.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 72 (1860).

Solubilité de l'iode dans le tannin, par M. KOLLER (1).

On sait depuis longtemps que le tannin augmente la solubilité de l'iode dans l'eau : 1 gramme d'iode se dissout dans 450 grammes d'eau à 12°, renfermant 3^{es} 3 de tannin ; et, en élevant légèrement la température, 1 gramme d'iode n'exige que 240 grammes d'eau, renfermant 0^{es} 0156 de tannin. Pour une même température, moins une solution renferme de tannin, et moins elle dissout d'iode.

Une dissolution de sucre dissout moins d'iode que l'eau pure.

Sur l'emploi de l'hydrate de baryte dans les analyses organiques, par M. U. KREUSLER (2).

L'auteur propose de remplacer la potasse par l'hydrate de baryte solide dans le dosage du carbone des matières organiques ; l'hydrate qu'il emploie est obtenu en ajoutant une quantité convenable de soude à une solution concentrée et bouillante de chlorure de baryum ; par la dessiccation, on obtient alors un hydrate barytique grenu dont on remplit un tube en U en ménageant aux extrémités de ce tube un espace de 4 centim. environ destiné à recevoir du chlorure de calcium ; on sépare les deux colonnes par un tampon de coton. L'hydrate de baryte, dans la branche qui termine l'appareil, doit être plus divisé que dans la première ; on ne renouvelle l'hydrate pour chaque analyse que dans la première branche, c'est-à-dire dans celle qui suit immédiatement le tube à condenser l'eau. L'absorption de l'acide carbonique a lieu très-énergiquement et avec élévation de température ; l'eau qui abandonne alors l'hydrate est retenue par le chlorure calcique. On termine l'appareil par un tube à boules, renfermant une solution de baryte et destiné uniquement à servir de témoin. L'avantage de cette méthode consiste dans la rapidité avec laquelle, on peut pousser l'analyse, qui peut ainsi être terminée en 20 ou 30 minutes,

L'hydrate de baryte, en absorbant l'acide carbonique, se modifie visiblement, il devient plus terne et tombe en poussière à la surface, mais intérieurement il ne change presque pas ; en le jetant dans l'eau à la fin de chaque analyse, on retrouve, outre du carbonate de baryte pur, que l'on sépare par le filtre, de l'hydrate qui reste en solution et qu'on peut facilement ramener à l'état grenu par l'évaporation et la calcination.

(1) *N. Jahrb. für Pharm.*, t. XXV, p. 206.—*Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 380.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 292.

Sur la composition des marrons comestibles,

par M. Eug. DIETRICH (1).

Huile non siccative	1,750
Sucre	0,415
Fécule	29,920
Matières protéiques	3,260
Cellulose, gomme, résine, principe amer, tannin; acides malique, citrique, lactique	15,905
Eau	48,750
	100,000

L'amande fraîche fournit en outre 1,473 p. % de cendres, soit 3,021 p. % du fruit desséché. L'enveloppe, séchée à 110°, en fournit 1,845. Les cendres du fruit sont très-riches en potasse et en acide phosphorique, pauvres en soude, chaux, magnésie et alumine; les cendres de l'enveloppe, au contraire, contiennent beaucoup plus de soude, fort peu de potasse, beaucoup de chaux, de magnésie et d'alumine.

Recherche des alcaloïdes, par M. DRAGENDORFF (2).

L'iodeure double de bismuth et de potassium précipite les alcaloïdes comme le fait l'iodeure de mercure et de potassium. On dissout, à cet effet, de l'iodeure de bismuth sublimé dans une solution concentrée d'iodeure de potassium. Pour retirer l'alcaloïde du précipité que donne ce réactif, on traite ce précipité par un alcali et on agite le tout avec de la benzine. L'antimonio-iodeure de potassium agit de même, mais les résultats sont moins satisfaisants. Les chlorures doubles d'iridium et de potassium, de rhodium et de potassium, précipitent également quelques alcaloïdes, notamment la strychnine et la brocine.

Quant à la solubilité des alcaloïdes dans la benzine, qui sert à extraire la plupart d'entre eux des précipités ci-dessus, la vératrine, l'atropine, l'aconitine, la quinine, la cinchonine, la quinidine, la codéine, la narcotine, la thébaïne, la papavérine, la coniine et la nicotine se dissolvent facilement, ainsi que la caféine, la colchicine et la cubébine. La théobromine est presque insoluble dans la benzine, ainsi que la morphine, la solanine, la curarine, la narcéine et la berbérine.

(1) Wittsteins Vierteljahrschrift, t. xv, p. 196.

(2) Zeitschrift für Chemie, t. II, p. 478.

Sur la recherche de la morphine, par M. FREHDE (1).

Lorsqu'on ajoute de petites quantités de morphine libre, ou combinée, à une solution d'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré (environ 5 millig. du premier pour 1 cent. cube du second), il se produit une belle coloration violette qui devient bientôt bleue, puis vert sale, et qui finit par disparaître complètement; cette réaction est d'une grande sensibilité.

Lorsqu'on verse une solution sulfurique de morphine sur des cristaux de salpêtre, ou d'un autre azotate, ceux-ci s'entourent d'une auréole d'un rouge de sang, mais cette réaction est moins sensible que la précédente. Si l'on emploie l'azotate de potasse, de soude, d'argent ou de mercure, la solution sulfurique de morphine y produit une coloration rouge-violet, brune ou jaune brunâtre, suivant la concentration des liqueurs. Le cyanure rouge ou les nitroprussiates, solides ou en solution, produisent également des colorations violettes ou rouge de sang avec la morphine en solution dans l'acide sulfurique. Enfin l'acide stannique, même coloré, s'entoure également d'une zone d'un rouge-violet.

Sur la recherche de la strychnine, par M. A. CLOETTA (2).

Le liquide dans lequel on veut rechercher la strychnine (sang, extrait de tissus, urine, etc.) doit d'abord être débarrassé d'albumine; on le précipite alors par le sous-acétate de plomb, et l'on évapore à sec la liqueur filtrée, après l'avoir débarrassée de l'excès de plomb. Le résidu est mis en contact pendant 24 heures avec de l'ammoniaque, puis on agite la liqueur ammoniacale avec le double de son volume de chloroforme, et l'on évapore la solution chloroformique après avoir jugé de la saveur du résidu (on peut ainsi reconnaître 1 grain de strychnine dissous dans 17 litres d'eau); puis on le dissout dans 2 cent. cubes d'eau additionnée d'acide azotique pur, on filtre et on ajoute à la liqueur, placée dans un verre de montre, une goutte ou deux de bichromate de potasse; après quelques jours, il se dépose des cristaux, visibles à l'œil nu ou au microscope, de chromate de strychnine, avec lequel on peut constater les caractères de cette base.

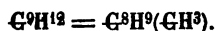
(1) *Arch. der Pharmacie* [2], t. CXXVI, p. 54. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 378.

(2) *Virchow's Archiv.*, t. XXXV, p. 369. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 318.

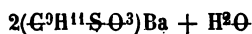
On peut ainsi constater la présence de 1/20 de grain de strychnine dans 650 cent. cubes d'urine; si la dose n'est que de 1/40 de grain, on ne peut plus retrouver l'alcaloïde.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le méthyle-xylène et l'éthyle-xylène, par MM. Th. ERNST
et E. FITTIG (1).

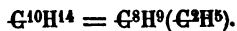
Méthyle-xylène

On l'a obtenu en décomposant par le sodium un mélange de xylène bromé et d'iodure de méthyle. Le xylène monobromé bout de 203 à 204 degrés. Le sodium agit lentement sur le mélange délayé dans l'éther et refroidi dans la glace. Il se forme du méthyle-xylène en même temps que du xylène régénéré. On isole le premier par de nombreuses distillations fractionnées. Pur, le méthyle-xylène bout entre 165 et 166 degrés. Son odeur diffère de celle de la benzine et du toluène. Il se confond, par ses propriétés physiques, avec le cumène du goudron de houille. On sait que ce dernier forme un monobromure bien cristallisé et dont le point de fusion est situé entre 72 et 73 degrés. On obtient le même bromure en traitant le méthyle-xylène par le brome. Comme le cumène, ce carbure d'hydrogène donne, avec l'acide sulfurique fumant, un acide sulfocuminique dont le sel de baryum



renferme une molécule d'eau assez fortement unie au sel, car elle ne se dégage qu'à 180 degrés.

Ces faits démontrent l'identité du méthyle-xylène et du cumène provenant du goudron de houille.

Éthyle-xylène

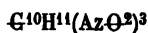
On l'a préparé en faisant réagir le sodium sur un mélange de xylène bromé et d'iodure d'éthyle délayé dans l'éther. Purifié par distillation fractionnée, l'éthyle-xylène bout de 183 à 184 degrés. Sa densité

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 184. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1866.

à 20 degrés est égale à 0,8783. Il représente l'éthyle-diméthyle-benzine.



et diffère des carbures d'hydrogène connus jusqu'ici. Chauffé doucement avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, il donne un dérivé trinitré



solide, cristallisable et se déposant du sein de l'alcool en aiguilles groupées en faisceaux. Ce corps fond à 119 degrés. Le brome réagit à froid sur l'éthyle-xylène, en donnant un composé monobromé liquide. L'action répétée du brome à chaud donne naissance à des dérivés bromés supérieurs dont on parvient à séparer, quoique difficilement, un produit cristallin.

L'éthyle-xylène se dissout dans l'acide sulfurique fumant en s'échauffant et en donnant de l'acide éthylxylosulfurique. Le sel de baryum de cet acide renferme, à l'état sec,



Oxydé par l'acide chromique, l'éthyle-xylène a donné de l'acide acétique et une petite quantité d'un acide solide, qui est peut-être l'acide



homologue avec l'acide téréphthalique.

Action du chlore sur l'amylène, par M. BAUER (1).

Lorsqu'on traite l'amylène, refroidi à -17° , par le chlore, il ne se forme presque pas d'acide chlorhydrique, mais à l'ébullition, il s'en produit beaucoup et il se forme de l'amylène chloré $\text{C}^5\text{H}^9\text{Cl}$, bouillant entre 90 et 95° , du chlorure d'amylène $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Cl}^2$, du chlorure d'amylène monochloré constituant des cristaux blancs semblables au camphre, et du chlorure bichloré $\text{C}^5\text{H}^8\text{Cl}^4$ qui est un liquide limpide et dense, bouillant de 230 à 240° .

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, 1866, p. 124.

Sur le mercuréthyle, par M. E. T. CHAPMAN (1).

L'amalgame de sodium décompose le bromure d'éthyle en présence de l'acétate d'éthyle; il se forme du mercuréthyle. C'est le premier exemple de la formation d'une combinaison organo-métallique d'un radical alcoolique, au moyen d'un composé autre que l'iodure.

Il ne se forme pas de zinc-éthyle par l'action du zinc métallique sur le bromure d'éthyle; cependant il se produit du bromure de zinc et il y a un dégagement de gaz; la présence du mercure favorise la réaction.

Le sodium décompose les solutions alcooliques de mercuréthyle et de mercuréméthyle; du mercure est mis en liberté, le sodium est amalgamé et il y a un dégagement abondant de gaz.

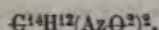
Sur le dibenzyle, par MM. H. STELLING et R. FITTIG (2).

On a préparé le dibenzyle par la méthode de MM. Cannizzaro et Rossi, en faisant réagir le sodium sur le toluène chloré (chlorure de benzyle) mélangé avec le double de son volume d'un carbure d'hydrogène indifférent. Chose curieuse, le toluène monobromé soumis à l'action du sodium donne un liquide à point d'ébullition très-élevé et qui ne laisse déposer qu'une petite quantité de dibenzyle solide.

On peut en conclure que le toluène monobromé n'est pas identique, mais isomérique au bromure de benzyle, l'analogue du chlorure de benzyle.

Le dibenzyle cristallise dans l'alcool en longs prismes brillants (Cannizzaro et Rossi).

L'acide azotique monohydraté le convertit en dinitrodibenzyle



cristallisable en longues aiguilles fines jaunâtres, fusibles entre 166 et 167°. Les eaux-mères laissent déposer une combinaison isomérique avec la précédente, l'*isodinitrodibenzyle*, plus soluble dans l'alcool et cristallisable en petites aiguilles très-fines fusibles entre 74 et 75°.

Réduction des combinaisons nitrées. — Le dinitrodibenzyle se dissout

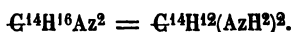
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 128. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866. — *Journal of the Chemical Society*, 2^e sér., t. IV, p. 150.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 257. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

facilement lorsqu'on le chauffe avec l'étain et l'acide chlorhydrique concentré.

La solution dépose par le refroidissement des écailles brillantes d'un sel double de chlorure d'étain combiné avec le chlorhydrate d'une base nouvelle, le *diamidodibenzyle*.

Pour l'obtenir, on décompose par l'hydrogène sulfuré la combinaison double, on sépare le sulfure d'étain par le filtre, et on traite par l'ammoniaque la solution réduite à un petit volume par l'évaporation. Il se sépare un précipité blanc qu'on fait cristalliser du sein d'une grande quantité d'eau bouillante. Ce corps renferme :



Il ressemble beaucoup par ses propriétés à son homologue la benzidine. Il se dépose dans l'eau en magnifiques écailles incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, mais moins aisément que la benzidine, très-solubles dans l'alcool. Il fond à 132°. Il forme avec les acides des sels bien caractérisés :



L'isodinitrodibenzyle se convertit pareillement en une base par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique; mais elle est si instable qu'on n'a pas réussi à l'obtenir pure.

Action du brome sur le dibenzyle.—En ajoutant du brome à du dibenzyle en suspension dans l'eau, on obtient une masse brune pâteuse, mélange de divers dérivés bromés. Après l'avoir lavée à la soude, on la dissout dans l'alcool bouillant qui laisse déposer par le refroidissement le dérivé dibromé. Le dérivé monobromé se sépare de l'eau-mère évaporée, sous la forme d'une huile qui dépose à la longue quelques cristaux de la combinaison précédente. Le *monobromodibenzyle* constitue à la température ordinaire une huile incolore, épaisse, qui se prend en une masse cristalline au-dessous de zéro, et qui bout au-dessus de 320° sans décomposition. Densité à 9° = 1,318.

Le *dibromodibenzyle* $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Br}^2$, cristallise en prismes durs parfaitement incolores, très-réfringents. Il fond entre 114 et 115°.

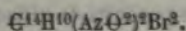
Le *tribromodibenzyle* $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Br}^3$, moins soluble dans l'alcool que la combinaison dibromée, se forme, indépendamment de celle-ci, par l'action d'un excès de brome sur le dibenzyle.

Il cristallise en paillettes.

En faisant réagir le brome sur le dibromodibenzyle, on a obtenu

une combinaison hexabromée $C^{14}H^8Br^6$ cristallisable en prismes incolores.

En réagissant à chaud sur le dibromodibenzyle, l'acide azotique monohydraté forme le dinitrodibromodibenzyle



presque insoluble dans l'alcool, et qui se dépose de la benzine en cristaux fusibles de 204 à 205°.

L'acide chromique n'attaque pas le dibenzyle.

En terminant, M. Fittig fait remarquer que l'isobenzyle $C^{14}H^{14}$, que MM. Michaelson et Lippmann ont obtenu récemment en faisant réagir le sodium sur le bromobenzol, est très-probablement identique et non isomérique avec le benzyle. Ce dernier, traité en solution étherée par le brome, forme, comme le produit de MM. Michaelson et Lippmann, une petite quantité du bromure $C^{14}H^{14}Br^2$ qui se produit par l'addition directe du brome, réaction que ces auteurs avaient observée avec le produit dérivé de l'essence d'amandes amères, et qui leur avait fourni un argument en faveur de l'isomérisie des deux produits.

Sur les dérivés sulfurés du toluène et sur le toluylène,

par M. MAERKER (1).

Le sulfhydrate et le métsulfhydrate de benzyle sont énergiquement attaqués par le brome, en donnant de l'acide bromhydrique et du bisulfure de benzyle ou de métabenzyle.

Le brome agit sur le sulfure de benzyle en formant du bromure de soufre et du bromure de benzyle. Il n'attaque le bisulfure qu'à 100°. Ce dernier, chauffé à 130° avec du brome et de l'eau, donne du soufre, de l'acide benzoïque et de l'acide bromhydrique, ainsi qu'une petite quantité de résine.

Le sulfhydrate de benzyle dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène, et le produit, traité par l'iodure d'éthyle, donne du sulfure d'éthyle-benzyle : $\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^2 \end{matrix} \} S$ bouillant à 214-216°.

La combinaison mercurique de sulfure de benzyle, traitée par l'iodure d'éthyle, à 130°, donne un liquide jaune qui cristallise par le refroidissement; ce produit, cristallisable dans l'alcool, n'a pas encore été étudié.

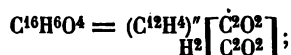
(1) Zeitschrift für Chemie, t. II, p. 314. — Voyez Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. VI, p. 55 (1866).

Le toluylène ou stilbène, dissous dans l'éther, donne par le brome du bromure de toluylène $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}$ cristallisable en aiguilles soyeuses.

L'acide azotique agit vivement sur le toluylène en donnant un produit difficilement cristallisable et dont la composition est exprimée par la formule $\text{C}_7\text{H}_5(\text{AzO}_2)$. Les produits de réduction de ce corps nitré sont peu stables; l'auteur a obtenu une fois un composé $\text{C}_7\text{H}_5(\text{AzH}_2)$ en aiguilles blanches.

Sur l'aldéhyde phthalique, par MM. KOLBE et WISCHIN (1).

Le chlorure de phtalyle, liquide oléagineux que l'eau décompose lentement, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne une masse visqueuse brunâtre; ce corps est soluble en partie dans l'éther et le résidu de la solution étherée, débarrassé d'acide phthalique par une solution de carbonate d'ammoniaque, étant repris par l'éther, donne après l'évaporation une substance fusible, cristallisable et blanche, légèrement aromatique, qui a pour composition



c'est l'aldéhyde phthalique. Ce corps fond à 65° , est soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petites tables rhomboïdales lorsqu'on en chauffe doucement une petite quantité; on peut le sublimer. Sa solution aqueuse chaude, traitée par une solution concentrée de bisulfite de soude, donne, après quelque temps, une masse cristalline composée d'aiguilles soyeuses et brillantes. L'acide chromique l'oxyde lentement.

L'aldéhyde phthalique, qui est la première aldéhyde connue d'un acide bibasique, s'obtient aussi par l'action de l'amalgame du sodium sur l'acide phthalique; dans ce cas, il se forme encore un autre corps que les auteurs supposent être l'alcool correspondant.

Sur la synthèse de la glycérine par la trichlorhydrine,
par M. Ed. LINNEMANN (2).

L'auteur n'a pas réussi à reproduire la glycérine avec la trichlorhydrine, mais il a constaté les faits suivants :

Lorsqu'on fait agir du chlore sur l'iodure d'isopropyle, on obtient,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 315.

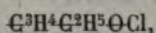
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 17. [Nouv. sér., t. LXIII.]
Juillet 1866.

autre la trichlorhydrine dans la proportion de 25 p. $\%$ et bouillant de 150° à 160° cent., d'autres composés dont la nature varie suivant qu'on opère en présence de l'eau ou non, et suivant qu'on emploie du chlore gazeux ou de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. Il se forme du chlorure d'isopropyle, qui fournit des produits chlorés bouillant vers 160°, des liquides bouillant les uns au-dessous de 150°, les autres au-dessous de 180°. Ces derniers éliminent de l'iode, et enfin des substances qui se volatilisent au-dessus de 200° en se carbonant.

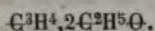
On obtient moins facilement de la trichlorhydrine en faisant agir du chlore sur du propylène monochloré.

L'acide acétique cristallisable, les acétates d'argent, de potasse et de plomb, à une haute température, n'ont pas d'action sur la trichlorhydrine; les oxydes de calcium, de plomb et de mercure n'agissent pas davantage.

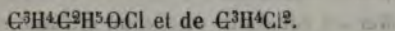
On admet que la trichlorhydrine est transformée par l'éthylate de sodium en chlorhydrate de l'éther éthyglycidique,



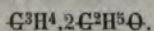
qui, par une action subséquente du même réactif, se transforme en éther diéthyglycidique,



L'auteur, en répétant cette expérience, a remarqué la formation d'un mélange de



Mais il lui a été impossible de constater la présence de



M. Geuther avait fait voir précédemment que la trichlorhydrine traitée par l'oxyde d'argent ne donnait pas naissance à de la glycérine. L'auteur confirme ces résultats en ajoutant qu'il se forme dans ce cas des acides formique, acétique et propionique.

Sur l'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine,

par M. E. ERLENMEYER (1).

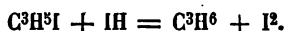
Lorsqu'on fait agir de l'acide iodhydrique sur la glycérine, la réaction diffère suivant que l'un ou l'autre de ces deux corps est en excès.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 211. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1866.

Si c'est la glycérine qui prédomine, il se produit principalement de l'iodure d'allyle et du propylène, et si c'est l'acide iodhydrique, il se forme surtout de l'iodure d'isopropyle et du propylène. Dans le premier cas, on peut exprimer la décomposition par l'équation suivante :

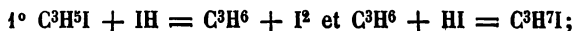


et la production de propylène s'explique ainsi qu'il suit :



L'auteur s'est assuré par une expérience directe qu'il en est ainsi.

Dans le cas où l'acide iodhydrique en excès agit sur la glycérine, il se forme d'abord de l'iodure d'allyle que l'acide iodhydrique transforme en iodure d'isopropyle. La réaction peut être interprétée de deux manières :



Ou bien :



La première équation du premier système est vérifiée par l'expérience rapportée plus haut. Quant à la seconde, l'auteur en a également constaté l'exactitude; au moyen de l'iodure d'isopropyle ainsi obtenu, il a préparé l'alcool C^3H^8O , c'est-à-dire l'hydrate de propylène, dont les propriétés sont identiques avec celles de l'alcool que M. Friedel a obtenu avec l'acétone.

Pour vérifier les équations du second système, l'auteur a fait réagir l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle refroidi par de la glace; il s'est dégagé du propylène, déposé de l'iode et formé un corps instable très-dense, qui n'a pu être analysé et qui est probablement



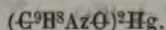
Soumis à la distillation, ce composé s'altère et fournit de l'iode, du propylène, de l'iodure de pseudopropyle avec un peu d'iodure d'allyle. Le second système d'équations est donc vérifié par l'expérience et il est même permis d'admettre que les réactions qu'il exprime précèdent celles dont rend compte le premier système.

L'auteur, en étudiant l'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine, est parti d'idées théoriques que nous ne pouvons exposer ici, faute d'espace, et qui lui faisaient espérer la transformation de la glycérine en propylglycol et en alcool propylique.

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

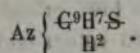
Recherches sur l'acide cinnamique, par M. van ROSSEM (1).

Cinnamide Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^9\text{H}^7\text{O} \\ \text{H}^2 \end{array} \right.$. — S'obtient facilement par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de cinnamyle. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise en aiguilles; elle est sans odeur, sa saveur est un peu amère. Elle fond à 144°,5. Traitée par l'acide chlorhydrique bouillant, elle paraît former une combinaison très-instable. Sa solution aqueuse, traitée par l'oxyde de mercure, à l'ébullition, donne une combinaison blanche, pulvérulente, peu soluble, qui a pour composition :



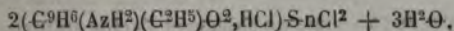
Nitrile cinnamique $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$. — La cinnamide, chauffée avec une quantité équivalente de perchlorure de phosphore, donne de l'oxychlorure et un résidu qui, chauffé avec de la potasse, fournit le nitrile cinnamique; c'est un composé bouillant à 234—255°, et soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau; il fond à 11°, mais cristallise lorsqu'on le refroidit convenablement.

Sa solution alcoolique, additionnée d'ammoniaque, traitée par l'hydrogène sulfuré et évaporée au quart de son volume, donne un précipité soluble dans l'eau bouillante et qu'on peut ainsi séparer du nitrile qui l'accompagne; la solution aqueuse bouillante dépose par le refroidissement des lamelles d'un jaune d'or. Ces cristaux renferment du soufre et sont probablement de la *thiocinnamide*



Ether nitrocinnamique. — Peut s'obtenir en traitant l'éther cinnamique par l'acide azotique très-concentré.

Amidocinnamate d'éthyle. — La réduction de l'acide nitrocinnamique par l'étain et l'acide chlorhydrique est lente; la liqueur donne, par l'évaporation au bain-marie, des cristaux incolores qui sont une combinaison chlorhydrique d'amidocinnamate d'éthyle et de chlorure stanneux

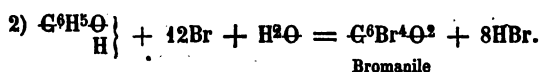
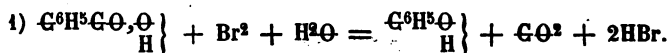


Cette combinaison se décompose à la longue. Traitée par l'hydrogène sulfuré, elle donne l'amidocinnamate d'éthyle cristallisable, dont la solution aqueuse donne avec l'ammoniaque un précipité blanc qui est probablement l'éther amidocinnamique libre.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 362.

Sur les acides bromonitrobenzoïques, par M. HUMBIER (1).

L'acide bromobenzoïque, obtenu par l'action du brome sur l'acide benzoïque en présence de l'eau à 120°, est fusible à 152°, c'est-à-dire qu'il présente le même point de fusion que l'acide chlorobenzoïque; en même temps que l'acide bromobenzoïque, il se forme, dans cette action, de petites quantités de *bromanile* provenant, non d'impuretés de l'acide benzoïque comme l'avait d'abord pensé l'auteur, mais d'une réaction spéciale qu'il représente par les équations:



Bromanile

Le bromanile est jaune et donne par la potasse, comme le chloranile, des écailles rouges qui sont de l'acide *bromanilique*.

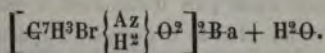
Lorsqu'on dissout à chaud l'acide bromobenzoïque dans l'acide azotique fort, il se forme de l'acide *bromonitrobenzoïque* qui reste en majeure partie en solution lorsqu'on ajoute de l'eau; en même temps, il se dépose une petite quantité d'une poudre peu soluble qui présente la même composition que l'acide bromonitrobenzoïque restant en solution; l'auteur désigne cette modification isomérique par la lettre α . Ces deux acides bromonitrobenzoïques présentent des caractères très-différents: le premier fond à 140°, cristallise dans l'éther en grandes lames jaunâtres, dans l'eau en petites tables incolores, et dans l'acide azotique en longues aiguilles; il donne un sel de baryte soluble, cristallisable en aiguilles incolores et anhydres. L'acide α , au contraire, ne fond qu'à 248°, est très-peu soluble dans l'eau; son sel de baryte cristallise en lamelles brillantes renfermant deux atomes d'eau de cristallisation. L'auteur a comparé cet acide avec l'acide *bromonitrodracylique*, qu'on obtient en traitant l'acide *bromodracyle* par l'acide azotique. Cet acide bromodracyle, non encore connu, s'obtient en oxydant le toluène bromé par le chromate de potasse et l'acide sulfurique; il forme des lamelles incolores fusibles à 251° et à peine solubles dans l'eau (son isomère, l'acide bromobenzoïque, fond à 153°); il cristallise dans l'éther en petites aiguilles. Son sel d'argent est anhydre, cristallisable, peu soluble et décomposable à 120°; son sel barytique est soluble et in-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 547, et t. II, p. 240.

décomposable à 200°. L'acide bromonitrodracylique qui en dérive fond à 198°; celui que l'on obtient en oxydant le bromonitrotoluol par l'acide chromique fond à 195° et paraît en différer fort peu. Ainsi, il existe au moins deux et peut-être trois isomères, de l'acide bromonitrobenzoïque fusible à 140°; l'acide α fusible à 248°; l'acide bromonitrodracylique fusible à 198° et peut-être le dernier, fusible à 194°-195°. Ces acides diffèrent, en outre, par leur solubilité, par leur forme et par leurs sels.

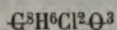
L'acide bromonitrobenzoïque, traité par le zinc et l'acide sulfurique, donne de l'acide bromazobenzoïque $C^{14}H^8Br^2Az^2O^4 + 1/2H^2O(?)$, à l'état d'une poudre jaune, insoluble dans l'eau; il se forme en même temps de l'acide bromamidobenzoïque, qui se présente en petites aiguilles solubles, fusibles à 195°, en se colorant en brun.

Le sel de baryte de ce dernier acide cristallise en petites aiguilles blanches, solubles dans l'eau et décomposables par l'ébullition; il renferme :



Action du chlore et du brome sur l'acide anisique,
par M. REINECKE (1).

On connaît déjà les acides monochloroanisique et monobromanisique qui se forment par l'action de l'eau chlorée ou bromée sur l'acide anisique. Lorsqu'on traite l'acide anisique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, en présence de beaucoup d'eau, il se forme du chloranile et de l'acide dichloranisique



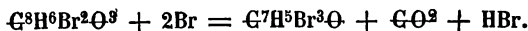
cristallisable dans l'alcool en grandes aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau. Il fond à 196°.

L'acide dibromanisique s'obtient lorsqu'on chauffe l'acide anisique avec du brome et de l'eau à 120°; il ressemble à l'acide bichloré, et fond à 207-208°. Il peut être sublimé, comme l'acide dichloranisique, en longues et belles aiguilles. Ces deux acides se dissolvent dans l'acide azotique chaud sans se décomposer, et s'en déposent de nouveau par le refroidissement; les acides anisiques monochloré et monobromé donnent, dans les mêmes circonstances, des acides azotés, et se décomposent facilement en perdant GO^2 ; une semblable décomposition

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 366.

de l'acide anisique dibromé ou bichloré ne se produit qu'après une longue ébullition.

Par l'action prolongée du brome et de l'eau sur l'acide dibromanisque, il se forme du *tribromanisol* d'après l'équation :



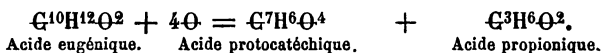
Ce corps cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores fusibles à 87° et sublimables.

Enfin, le brome, en agissant sur le tribromanisol, le transforme en *bromanile* $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2$, en même temps qu'il se forme, sans doute, du bromure de méthyle.

**Sur l'acide eugénique, par MM. M. HLASIWETZ
et A. GRABOWSKI (1).**

Lorsqu'on fait chauffer dans une capsule d'argent 3 parties de potasse caustique dissoute dans peu d'eau avec 1 partie d'eugénate de potasse, le mélange fond et il se dégage de l'hydrogène. La masse est épuisée par l'eau, sursaturée avec de l'acide sulfurique dilué et filtrée. L'éther lui enlève une matière cristalline, qui est de l'*acide protocatéchique*; les eaux-mères renferment de la pyrocatéchine et un peu d'hydroquinone.

L'équation suivante explique la formation de l'acide protocatéchique :



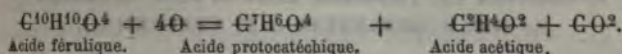
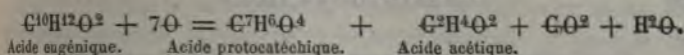
La présence de l'acide propionique n'a pu être constatée, mais on a reconnu celle de l'acide acétique, qui est un de ses produits de décomposition.

L'acide férulique, décomposé par la potasse, fournit de l'acide protocatéchique et de l'acide acétique; ce dernier peut être considéré comme produit par la décomposition de l'acide malonique, et alors l'équation suivante rend compte de la réaction :

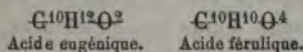


Les deux équations précédentes peuvent être remplacées par celles-ci, qui expriment les faits tels qu'on les observe :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 95. [Nouv. sér., t. LXIII, Juillet 1866.]



Le parallélisme de décomposition des acides eugénique et férulique et le fait qu'ils donnent naissance l'un et l'autre à de l'acide protocatéchique justifient l'opinion qu'on les transformera peut-être un jour l'un dans l'autre. Ils présentent entre eux la même différence que les acides acétique et oxalique :

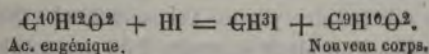


Il semble que le moyen de transformation réciproque des deux derniers acides sera également celui qui s'appliquera aux premiers.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide eugénique,

par M. ELLENMEYER (1).

L'acide eugénique, traité par l'acide iodhydrique, donne à la distillation de l'*iodure de méthyle*, et le résidu, traité par l'eau, donne une masse résineuse rouge insoluble; celle-ci a été traitée par du bisulfite de soude, bouillie avec de l'eau, pulvérisée, dissoute dans l'alcool et précipitée par l'eau; la liqueur filtrée donne un nouveau précipité lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique; le précipité, séché et chauffé au bain-marie, fond en une masse résineuse qui a pour composition $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$,



Cette substance est soluble dans la potasse avec une coloration verte devenant bientôt brune; les acides donnent dans cette dissolution un précipité floconneux brun.

L'essence d'anis $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}$, traitée par l'acide iodhydrique, donne également de l'hydrure de méthyle, et un corps analogue à la salirétine, ayant pour composition $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}$.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 430.

Recherches sur l'isomérisie dans la série benzoïque.

par MM. F. BEILSTEIN et P. GEITNER (1).

I — Suite. —

SUR LES ACIDES AMIDOBENZOÏQUE ET AMIDODRACYLIQUE.

L'isomérisie des acides nitrobenzoïque et nitrodracylique est due, d'après les théories admises aujourd'hui, à la position différente du groupe AzO^2 dans la molécule de ces acides. Dans le but de recueillir de nouveaux matériaux pour la vérification de cette théorie, les auteurs ont étudié l'action du brome sur les acides amidés, produits de réduction des acides nitrogénés dont il s'agit. Ils ont établi ce fait, que l'acide amido-benzoïque donne immédiatement, sous l'influence du brome, un acide tribromé, tandis que l'acide amido-dracylique donne un acide dibromé.

Acide dibromo-amidodracyle, $C_7H^3Br^2(Az^2H^2)O^2$ (2). — On verse de l'eau de brome dans une solution d'acide amidodracyle. Il se forme un précipité qui est un mélange d'acide dibromo-amidodracyle et de tribromaniline. On sépare ces deux corps à l'aide de l'ammoniaque qui dissout le premier. L'acide dibromé se sépare de sa solution alcoolique en belles aiguilles brillantes, légèrement colorées en brun; il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Il joue le rôle d'un acide monobasique énergique.

Les auteurs ont décrit et analysé quelques-uns de ses sels.

Acide dibromodracyle, $C_7H^4Br^2O^2$. — Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux à travers une solution alcoolique bouillante d'acide dibromo-amidodracyle, on observe un dégagement de gaz, et il se forme de l'acide dibromodracyle. Cet acide fond à 209 degrés et se sublime en aiguilles d'un blanc éclatant; il est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool; il est monobasique. L'amalgame de sodium le convertit en acide benzoïque.

Acide tribromo-amidobenzoïque, $C_7H^4Br^3AzO^2$. — On l'obtient en traitant l'acide amidobenzoïque par l'eau de brome. Le précipité est un mélange de l'acide tribromé et de tribromaniline, qu'on sépare à l'aide de l'ammoniaque. L'acide tribromo-amidobenzoïque est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il se sépare de sa solution aqueuse en aiguilles incolores, brillantes, réunies en faisceaux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 1. [Nouv. sér., t. LXIII. Juillet 1866. (Voir les mémoires précédents, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 468, etc.) 1866.]

(2) C = 12; O = 16; Az = 14; H = 1.

Il fond à 169 degrés en brunissant. Soumis à la distillation sèche, il se dédouble en acide carbonique et en tribromaniline. Il joue le rôle d'un acide monobasique.

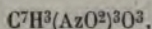
Azotate d'acide tribromodiazobenzoïque, $C_7HAz^2Br^3O^2, HAzO^3$. — Ce corps se forme lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'acide tribromo-amidobenzoïque à de l'acide azotique fumant, qu'on porte à l'ébullition à plusieurs reprises, et qu'on ajoute de l'eau froide. Il se sépare bientôt des aiguilles qu'on purifie en les dissolvant dans l'eau pure et précipitant la solution par l'acide azotique. Séchés sur une brique, ces cristaux présentent la composition ci-dessus indiquée. Lorsqu'on chauffe ce corps il fait explosion. Il se décompose par l'action de la sonde, de l'ammoniaque et de l'eau bouillante.

Action du brome sur les amido-acides bromés. — Le brome réagit sur l'acide tribromo-amidobenzoïque sec, en donnant naissance à un nouveau corps qui n'a pas été étudié.

En présence de l'eau et à une température de 150 degrés, le brome décompose l'acide tribromo-amidobenzoïque, comme l'acide dibromo-amidobenzoïque, avec dégagement d'acide carbonique et formation de bromanile



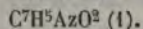
Action de l'acide azotique fumant sur les acides amidobenzoïque et amidodracyle. — Le premier de ces acides se convertit, sous l'influence de l'acide azotique fumant, en acide trinitro-oxybenzoïque



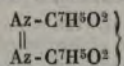
acide dont M. Griess a déjà observé la formation en traitant l'acide diazo-amidobenzoïque par l'acide azotique fumant.

L'acide amidodracyle se convertit, par l'action de l'acide azotique fumant, en acide picrique.

Acide azodracyle. — Les auteurs ont entrepris de nouvelles analyses de cet acide, après l'avoir purifié en le convertissant préalablement en sel ammoniacal. Les nombres trouvés à l'analyse de l'acide desséché à 170 degrés s'accordent avec la formule



(1) Cette formule nous paraît devoir être doublée. Deux des trois atomicités de l'azote étant échangées dans 1 molécule contre deux atomicités de l'azote dans l'autre molécule, les 2 molécules sont soudées par l'azote triatomique :



(voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 476). Sous l'influence

Elle fait voir que l'acide azodracyle ne retient point d'eau de cristallisation, comme son isomère l'acide azobenzoïque. Il est très-stable. On peut le chauffer à 250 degrés dans un courant de gaz chlorhydrique, sans l'attaquer. Il n'est point décomposé par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. L'acide azoteux ne réagit pas sur l'acide en suspension dans l'eau bouillante. Chauffé avec du brome à 230 degrés, il se dédouble en gaz carbonique et en aniline pentabromée $C^6H^2Br^5Az$.

En terminant, les auteurs décrivent quelques combinaisons de l'acide *amidodracyle*. Le sulfate $2(C^7H^7AzO^2), H^2SO^4$ cristallise en houppes peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Le sel de baryum $2(C^7H^6AzO^2)Ba$ forme de petites paillettes brillantes.

Recherches sur les oxy-acides de la série aromatique,

par M. C. GRÆBE (1).

L'huile de Gaultheria est l'éther méthylsalicylique



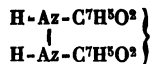
On sait que, par l'action de la potasse, elle se convertit en gaulthérate



et qu'en traitant cette combinaison par les iodures de méthyle et d'éthyle, M. Cahours a obtenu deux éthers :



de l'hydrogène naissant, ce corps devrait donner un acide *hydrazodracyle*



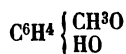
L'azote de l'acide azodracyle est en rapport avec 1 atome de carbone de la chaîne principale; cette circonstance explique la grande stabilité de cet acide. Quant à son isomérisation avec l'acide azobenzoïque, elle s'explique par la position différente qu'occupe l'azote de cette chaîne. A. W.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 134. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1866.

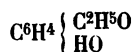
(2) C = 12; H = 1; O = 16.

(3) L'huile de Gaultheria ou salicylate de méthyle correspond au lactate d'éthyle de M. Strecker. On sait que dans celui-ci l'hydrogène alcoolique ne peut

En soumettant ces deux éthers à une ébullition prolongée avec la soude, et en précipitant la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on convertit le premier en acide méthylsalicylique



et le second en acide éthylsalicylique



Acide méthylsalicylique. — Pour préparer cet acide, on fait réagir l'iodure de méthyle (1 $\frac{1}{2}$ à 2 parties) sur l'huile de Gaultheria (1 partie) et la potasse alcoolique (1 $\frac{1}{2}$ partie KHO). On chauffe le mélange de 100 à 120 degrés dans des tubes fermés. La réaction terminée, on décante la liqueur qui surnage l'iodure de potassium; on en sépare par distillation l'excès d'iodure de méthyle, puis on décompose l'éther diméthylsalicylique en le faisant bouillir avec la soude. L'acide chlorhydrique sépare de la liqueur alcaline l'acide méthylsalicylique, qui renferme ordinairement une petite quantité d'acide salicylique. On peut l'en débarrasser par plusieurs cristallisations, ou encore en faisant digérer le mélange pendant plusieurs heures au bain-marie avec un lait de chaux. L'acide salicylique se sépare à l'état de salicylate dicalcique insoluble, tandis que le méthylsalicylate reste en dissolution.

L'acide méthylsalicylique cristallise en grandes tables anhydres. Par l'évaporation lente de la solution alcoolique, il se dépose en prismes assez bien définis. Ces cristaux appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit.

L'acide méthylsalicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, car 1 partie exige pour se dissoudre 200 parties d'eau à 20 degrés. On ne peut pas le sublimer. Au delà de 200 degrés, il se dédouble en anisol et en acide carbonique. La solution possède une réaction acide; elle n'est pas colorée en violet par le perchlorure de fer. Chauffé avec l'acide iodhydrique dans des tubes scellés à 120 ou 130 degrés, il forme de l'acide salicylique et de l'iodure de méthyle. Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de méthyle.

Méthylsalicylate de calcium, $(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$; aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante.

Il peut être chassé que par le potassium ou le sodium. Si, dans le salicylate de méthyle, il peut être enlevé par double décomposition avec la potasse, cette propriété est en rapport, ainsi que l'auteur le fait fort bien remarquer, avec celle du phénol, de former avec la potasse du phénate potassique.

A. W.

Méthylsalicylate de baryum, $(C^8H^7O^3)_2Ba$; masse mamelonnée formée par des cristaux microscopiques.

Méthylsalicylate d'argent, $C^8H^7AgO^3$; précipité blanc.

Méthylsalicylate de plomb, $(C^8H^7O^3)_2Pb + H^2O$; beaux cristaux prismatiques souvent groupés en faisceaux.

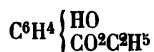
Méthylsalicylate d'éthyle, $C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH^3O \\ CO^2C^2H^5O \end{smallmatrix} \right\}$ (Cahours). On peut l'obtenir en dirigeant du gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide méthylsalicylique. Point d'ébullition : 260 degrés (corrigé), sous une pression de 750 millimètres.

ACTION DES ACIDES IODHYDRIQUE ET CHLORHYDRIQUE SUR LES ACIDES OXYBENZOÏQUES.

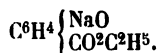
On sait que l'acide salicylique n'est pas réduit par l'acide iodhydrique en acide benzoïque (Kolbe et Lautemann). Il en est de même des acides oxybenzoïque, paroxybenzoïque, carbohydroquinonique. La seule action que manifestent les acides iodhydrique et chlorhydrique sur les acides dont il s'agit, c'est de favoriser leur dédoublement en acide carbonique et en phénol ou oxyphénol. Le dédoublement de l'acide paroxybenzoïque est un peu plus facile, celui de l'acide oxybenzoïque un peu plus difficile que celui de l'acide salicylique. Quant à l'acide carbohydroquinonique, qui donne à 200 degrés de la pyrocatéchine (oxyphénol) et de l'hydroquinone, il se dédouble de la même façon par l'action des hydracides, avec cette différence que la pyrocatéchine se forme en plus grande quantité.

FORMATION DE L'ACIDE ANISIQUE AVEC L'ACIDE PAROXYBENZOÏQUE (1).

On a d'abord préparé l'éther paroxybenzoïque

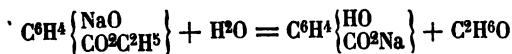


en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide paroxybenzoïque. Cet éther bout de 297 à 298 degrés (non corrigé). Il est solide, cristallin, fusible à 112°,5. Traité par la soude caustique, il se convertit en sodium-paroxybenzoate d'éthyle

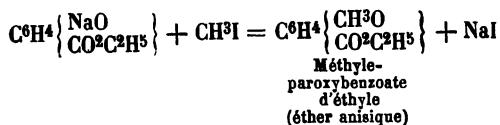


(1) M. Ladenburg a déjà réalisé cette synthèse et établi la constitution de l'acide anisique. Voir ses mémoires : *Bulletin de la Soc. chim.*, nouv. sér., t. v, p. 257, et en commun avec M. Fitz, même tome, p. 414 (1866). (Réf.)

Ce dernier est solide. L'acide chlorhydrique en sépare de nouveau le paroxybenzoate d'éthyle. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il donne de l'alcool et du paroxybenzoate de sodium :



Chauffé à l'état sec avec de l'iodure de méthyle, le sodium-paroxybenzoate d'éthyle donne de l'éther anisique



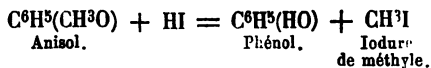
Ce dernier éther donne de l'anisate de soude par l'ébullition avec la soude caustique.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'ACIDE ANISIQUE.

Elle est analogue à celle qu'exerce l'acide iodhydrique(4). Lorsqu'on chauffe l'acide anisique pendant 6 à 8 heures de 120 à 130 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en acide paroxybenzoïque et en chlorure de méthyle.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR L'ANISOL.

L'anisol ou éther méthylphénylique, chauffé pendant quelques heures de 130 à 140 degrés avec de l'acide iodhydrique concentré, se dédouble en iodure de méthyle et en phénol :



Sur l'acide parantrotoluique et ses dérivés, par M. U. KREUSLER (2).

Lorsqu'on traite le xylène par l'acide azotique fumant, on n'obtient pas moins de quatre acides : les *acides toluïque, téréphthalique, nitrotoluïque* et *paranitrotoluïque*, dont la séparation présente de grandes difficultés. Pour obtenir l'acide paranitrotoluïque, on peut oxyder le nitrotoluène (20 parties) par le bichromate de potasse (40 parties) et l'acide sulfurique (55 parties), qu'on mélange avec le double de son volume d'eau; lorsque la réaction est terminée, on sépare par filtra-

(1) Saytzeff, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 489.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 370.

tion une masse poisseuse verte qu'on traite par la soude caustique; il passe à la distillation du nitroxylène non attaqué; on précipite la solution sodique par l'acide chlorhydrique; on fait cristalliser de nouveau l'acide paranitrotoluique ainsi précipité, jusqu'à ce que son point de fusion soit situé à 211°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide, mais aisément soluble dans l'alcool; chauffé au-delà de son point de fusion, il se sublime en aiguilles ou en lamelles brillantes.

L'acide paranitrotoluique diffère de l'acide nitrotoluique comme l'acide nitrodracylique diffère de l'acide nitrobenzoïque; son point de fusion est plus élevé, et sa solubilité dans l'eau est plus faible, mais un certain nombre de paranitrotoluates sont, au contraire, plus solubles que les nitrotoluates correspondants; cela a lieu notamment pour les sels barytiques.

Paranitrotoluate de calcium $(C^8H^6AzO^4)^2Ca + 2H^2O$. — Prismes jaunâtres brillants groupés en étoiles. Peu soluble dans l'eau froide.

Sel de baryum $(C^8H^6AzO^4)^2Ba + 4H^2O$. — Soluble dans l'eau; cristallise en masses feutrées formées d'aiguilles soyeuses.

Sel de magnésium $(C^8H^6AzO^4)^2Mg + 7H^2O$. — Très-soluble; ressemble au sel barytique, mais cristallise difficilement.

Sel d'ammonium $C^8H^6(AzO^2)(AzH^4)O^2 + 2H^2O$. — Masse cristalline radiée blanche. Très-soluble.

Paranitrotoluate d'éthyle $C^8H^6(AzO^2)(C^2H^5)O^2$. — Soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose en aiguilles incolores par le refroidissement. Inodore, fusible à 55°. Il s'obtient par l'action de l'alcool absolu sur le chlorure de l'acide paranitrotoluique.

Paranitrotoluamide Az $\left\{ \begin{array}{l} C^8H^6(AzO^2)O \\ H^2 \end{array} \right.$. — S'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure. Lamelles cristallines jaunâtres très-brillantes, assez solubles dans l'eau bouillante, mais très-peu à froid; fusibles à 150°.

Acide paramidotoluique $C^8H^2(AzH^2)O^2$. — Lorsqu'on traite l'acide paranitrotoluique par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré, on obtient, par l'évaporation, du *chlorhydrate d'acide paramidotoluique* qui est complètement exempt d'étain par une seconde cristallisation, et qui a pour composition $C^8H^2AzO^2.HCl$. Ce sel forme des cristaux assez volumineux, anhydres, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

Azotate paramidotoluique $C^8H^2AzO^2.HAzO^3$. — Longs prismes un peu colorés, très-solubles dans l'eau.

Sulfate $(C^8H^9AzO^2)^2H^2S-O^4 + 2H^2O$. — Beaux prismes incolores; peu solubles dans l'eau froide; il peut être obtenu par précipitation.

L'acide paramidotoluïque libre $C^8H^9AzO^2$ forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 167° , solubles dans l'eau et dans l'alcool.

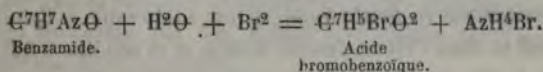
Le sel barytique $(C^8H^8AzO^2)^2Ba + 10H^2O$ est brunâtre, transparent et bien cristallisé; très-soluble dans l'eau.

Amide paramidotoluïque $C^8H^{10}Az^2O + H^2O$. — S'obtient en réduisant l'amide paranitrotoluïque par le sulfure ammonique. Masse cristalline brunâtre, très-soluble dans l'eau tiède, mais peu soluble à froid; il se sépare de sa solution chaude en gouttelettes qui ne se concrètent que lentement. L'amide anhydre fond à 115° .

Acide parazo-amidotoluïque. — S'obtient par l'action de l'acide azoteux sur la solution alcoolique de l'acide paramidotoluïque; c'est une poudre d'un jaune orangé insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique le dédouble en acide paramidotoluïque $C^8H^{10}Az^2O$ et en *acide paratoluïque chloré* $C^8H^7ClO^2$, qui est blanc, fusible à 203° et très-peu soluble dans l'eau.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide monobromobenzoïque,
par M. REINECKE (1).

D'après Laurent, la benzamide s'unit à 2 atomes de brome, mais cette combinaison est détruite par l'eau. Si l'on fait bouillir la benzamide avec du brome et de l'eau, il se produit la réaction suivante :



L'acide résultant de cette réaction paraît être un mélange de deux corps isomères, car le point de fusion varie, à mesure qu'on le fait cristalliser de nouveau, de 149 à 200° .

La réaction ci-dessus pourrait servir à préparer les dérivés de substitution bromés supérieurs de l'acide benzoïque. Mais l'amide benzoïque dont une partie de l'hydrogène est déjà remplacée par du brome, se décompose au contact du brome aqueux en dégageant de l'azote.

L'anisamide et la salicylamide, traitées par le brome et l'eau, donnent des produits cristallisés sur lesquels l'auteur se propose de revenir.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 367.

Sur l'acide palmitoléique, par M. H. SCHROEDER (1).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à de l'acide hypogéique $C^{16}H^{30}O^2$, il s'y combine avec une faible élévation de température; la masse devient épaisse. Il y a deux atomes de brome absorbés. Le produit a été traité par la potasse et le sel potassique dissous dans une petite quantité d'alcool; après avoir étendu d'eau cette solution on a précipité l'acide par HCl. On obtient ainsi un liquide oléagineux visqueux, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et ayant pour composition :



Cet acide, traité par une solution alcoolique de potasse, donne déjà à froid du bromure de potassium, et il se forme le sel potassique de l'acide monobromohypogéique $C^{16}H^{29}BrO^2$, qui forme une masse jaunâtre soluble dans l'alcool et l'éther. Cet acide, mis en liberté, chauffé à son tour avec de la potasse alcoolique, à 160°, dans des tubes scellés, donne de nouveau du bromure de potassium et le sel potassique d'un nouvel acide renfermant deux atomes d'hydrogène de moins que l'acide hypogéique. Cet acide se sépare à l'état d'une masse jaunâtre, lorsque l'on traite le sel potassique par l'acide chlorhydrique. Cette masse, reprise par l'alcool, cristallise en aiguilles groupées en mamelons et ayant pour composition $C^{16}H^{28}O^2$. L'auteur propose pour ce nouvel acide, compris dans la formule générale $C^nH^{2n-4}O^2$, le nom d'*acide palmitoléique (palmitölsäure)*. Il est inaltérable à l'air, soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 44°5, et se solidifie à 42°.

L'auteur se réserve l'étude de ce corps.

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide benzylsulfureux,
par MM. H. OSTROP et R. OTTO (2).

L'acide benzylsulfureux (hydrure de sulfophényle) (3) obtenu par M. Kalle (4), par l'action de l'iodure d'éthyle sur le chlorure de sulfophényle (que l'auteur appelle à tort, pensons-nous, *sulfobenzol chlorür*), s'obtient plus facilement par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution de chlorure de sulfophényle dans l'*alcool absolu*, et décompo-

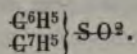
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 144.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 372.

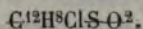
(3) Voir la note additionnelle du *Répertoire de Chimie*, t. IV, p. 144 (1862).

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 143 (1862).

sition, par l'acide chlorhydrique, du sel de soude formé. Comme produit accessoire, il se forme un corps oléagineux, insoluble dans l'eau, d'une odeur douceâtre, qui est probablement le composé



Action du chlore sur la sulfobenzide. — D'après M. Gericke, le produit de cette réaction, au soleil, est du chlorure de *sulfobenzide* qui, par la distillation, se transforme en *chlorosulfobenzide*



Les auteurs n'ont pas pu reproduire cette réaction; à la lumière diffuse, l'action est nulle, à la température ordinaire, et au point de fusion de la sulfobenzide, celle-ci se transforme en *chlorure de sulfobenzyle* et *chlorobenzol*; à la lumière directe, l'action du chlore a lieu à la température ordinaire, l'acide sulfureux se dégage et l'on obtient les dérivés chlorés de la benzine.

Sur l'acide malonique, par M. C. HEINTZEL (1).

L'auteur s'est proposé d'établir l'identité de l'acide malonique, récemment obtenu par M. Beyer, comme produit de décomposition de l'acide barbiturique (2) avec l'acide malonique, produit de décomposition de l'acide malique et découvert par M. Dessaignes, le même acide ayant été obtenu par MM. Kolbe et H. Müller par l'action de la potasse sur l'acide cyanacétique.

L'acide barbiturique a été décomposé par l'ébullition avec la potasse caustique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La liqueur alcaline, saturée par l'acide acétique, a été précipitée par l'acétate de plomb basique. Le précipité volumineux, recueilli sur un filtre et lavé, a été décomposé avec précaution par l'acide sulfurique étendu. La solution filtrée, évaporée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, a donné des cristaux d'acide malonique. Il est difficile de les obtenir isolés et réguliers. Ils constituent, dans ce dernier cas, des tables prismatiques appartenant au type du prisme dissymétrique. Séché dans le vide, l'acide malonique fond à 132 degrés. A une température élevée, il se décompose sans laisser de résidu en gaz carbo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxix, p. 129. [Nouv. sér., t. lxxiii.] Août 1866.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. iv, p. 482.

nique et en acide acétique. Il est très-soluble dans l'eau et se dissout pareillement dans l'alcool et dans l'éther.

Ayant préparé les malonates de baryte, de plomb et d'argent, l'auteur a trouvé ces sels identiques avec ceux qui ont été décrits par M. Finkelstein.

Sur la préparation de l'acide pyromucique, par M. G. MINZEL (1).

La préparation de l'acide pyromucique, par la méthode ordinaire, donne un rendement peu avantageux. L'auteur a essayé de préparer cet acide en distillant les mucates de chaux, de baryte, de cuivre, au lieu de l'acide lui-même; les résultats n'étant pas meilleurs, il distille l'acide mucique à la manière ordinaire; seulement il extrait l'acide pyromucique, contenu dans le produit distillé, en saturant celui-ci par la soude, concentrant la liqueur filtrée et la traitant alors par l'acide sulfurique; il agite alors le mélange avec de l'éther, qui dissout l'acide pyromucique mis en liberté. La solution étherée donne ensuite, par évaporation, l'acide pyromucique cristallisé à peu près pur; on peut en achever la purification par une cristallisation dans l'eau ou par sublimation.

L'acide muconique $C^6H^8O^4$, qu'on obtient en faisant agir l'hydrogène naissant sur le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide mucique (2) et qui, d'après M. Bode, n'absorbe pas d'hydrogène par l'action de l'amalgame de sodium, se combine au brome lorsqu'on ajoute celui-ci à sa solution concentrée. On obtient ainsi une combinaison cristallisée $C^6H^8Br^2O^4$ qui, lorsqu'elle est sèche, se décompose déjà à 100° .

Extraction de l'acide malique des fruits du sumac, par M. REINSCH (3).

On fait digérer les fruits du sumac pendant 4 jours avec de l'eau froide, en remuant fréquemment, puis on précipite la liqueur par l'acétate de plomb et on la porte à l'ébullition; il se sépare ainsi peu à peu du malate de plomb très-blanc. On peut aussi traiter la liqueur aqueuse à l'ébullition par le carbonate de chaux; la liqueur filtrée, restée acide à cause du tannin qu'elle renferme, fournit par l'évaporation du malate de chaux blanc.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 246.

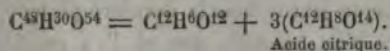
(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 134 (1865).

(3) *Neues Jahrb. der Pharm.*, t. XXV, p. 81.

Le tannin qui reste dans les eaux-mères bleuit les sels de fer. Si l'on y ajoute du chlorure ferrique, puis de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur devienne d'un rouge-brun et qu'on sature ensuite par l'acide acétique, il se dépose après quelques heures du tannate de fer. Les tannins qui verdissent les sels de fer ne donnent pas, dans les mêmes circonstances, de dépôt de tannate de fer. Cette réaction peut servir à la séparation de ces deux variétés de tannins.

Sur les principes constituants de l'écorce de la racine du pommier,
par M. ROCHLEDER (1).

La décoction de cette écorce donne avec l'acétate de plomb un précipité soluble en partie dans l'acide acétique; la portion insoluble étant traitée par l'hydrogène sulfuré donne, après évaporation de la liqueur, une masse sirupeuse soluble dans l'alcool, qui laisse un résidu de pectine. La solution alcoolique, distillée dans le vide, laisse, après évaporation dans le vide sec, des cristaux qu'on peut purifier par cristallisation dans l'eau et dont la quantité est très-faible. Leur composition est exprimée par les rapports:



Acide citrique.

Le précipité soluble dans l'acide acétique, étant dissous, donne avec le sous-acétate de plomb un précipité qui, étant décomposé comme le précédent, donne la même substance. La liqueur, séparée de ce second précipité, en donne un autre très-abondant, par l'ammoniaque, et ce dernier précipité, étant traité par l'hydrogène sulfuré, puis par l'acide chlorhydrique, fournit de la *phlorétine* en abondance. Enfin, les eaux-mères sirupeuses ayant fourni la *phlorétine* (en combinaison avec la chaux) donnent un précipité par le sulfure ammonique. Ce précipité, après avoir été lavé, fut repris par l'acide acétique, et la solution, séparée de flocons bruns sale, fut précipitée par l'acétate de plomb; cette combinaison plombique donne, lorsqu'on la décompose par l'hydrogène sulfuré, une solution qui renferme un acide tannique identique avec celui de l'*Æsculus hippocastanum* (marronnier d'Inde); c'est lui probablement qui donne naissance à la *phlorétine*, qui en diffère par C^4H^4 en plus.

(1) Sitzungsberichte der Königl. kays. Akad. zu Wien, t. LIII.—Zeitschrift für Chemie, nouv. sér., t. II, p. 368.

L'écorce du tronc de pommier fournit une matière colorante jaune.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur la maturation des fruits, par M. A. BEYER (1).

L'auteur a recherché les variations que subissent, dans leur composition, les fruits, aux diverses phases de leur maturation. Il a observé la composition de groseilles vertes, d'un même plant, à partir du moment de leur formation jusqu'à leur maturité complète; ses observations ont porté sur la teneur en sucre, en acide libre, en azote, en matière grasse, en substance solide et en cendres, et ses conclusions sont les suivantes :

1) A mesure que la maturation fait des progrès, la proportion d'eau diminue, et par suite, celle des substances solides augmente.

2) La quantité de sucre va toujours en augmentant.

3) A l'époque moyenne de sa maturation, le fruit renferme la quantité maximum d'acide libre; dans la dernière période, la diminution de cette quantité n'est sensible que si l'on considère la matière sèche.

4) La quantité de matières minérales diminue progressivement, qu'on considère le fruit à l'état frais ou seulement après dessiccation.

5) La quantité de substance azotée éprouve les mêmes variations que la quantité d'acide; elle augmente d'abord pour diminuer ensuite, et cette diminution est surtout notable si l'on n'envisage que la totalité des substances solides.

6) La matière grasse augmente d'une manière continue si l'on envisage la totalité du fruit; mais si l'on rapporte les calculs au poids de substances solides, elle est à son maximum dans la période moyenne et ne diminue ensuite que d'une manière insensible.

(1) *Archiv. der Pharmacie* [2], t. cxxvi, p. 21. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 378.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 1^{er} MARS 1867.

Présidence de M. Debray.

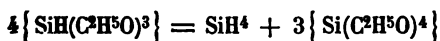
Sont élus *membre résident*, M. GUELLIOT, et *membres non résidents*, MM. PAUL RICHARD, à Mulhouse, et FAUSTO SESTINI, à Forli (Italie).

M. KOLB adresse une note imprimée sur les densités de l'acide azotique à divers degrés de concentration.

M. BERTHELOT adresse une note de M. FAUSTO SESTINI sur le soufre trappé. A la suite de cette note, M. Berthelot rappelle les faits qu'il a lui-même constatés relativement aux propriétés du soufre à divers états et de diverses origines.

M. FAUSTO SESTINI adresse également une note sur la composition de quelques fruits secs.

M. FRIEDEL expose la suite des recherches qui lui sont communes avec M. LADENBURG sur le composé SiCl_3H (1) et ses dérivés. En traitant l'éther $\text{SiH}(\text{C}^2\text{H}_5\text{O})^3$ par le sodium il y a dédoublement et production d'hydrogène silicé d'après l'équation :



L'hydrogène silicé gazeux obtenu dans ce cas est pur, et les auteurs en ont déterminé la composition en traitant un volume connu de ce gaz par la potasse dissoute. Il reste de l'hydrogène gazeux pur dont le volume est quadruple de celui de l'hydrogène silicé en expérience. Sa formule est donc SiH^4 .

En faisant réagir l'eau sur le composé SiCl_3H , les auteurs ont obtenu le corps



qui correspondrait à l'anhydride formique (hypothétique). Le chlore en agissant sur SiCl_3H produit le chlorure de silicium normal SiCl_4 ; ce dernier chlorure, sous l'influence de l'hydrogène, peut fournir une certaine quantité de SiCl_3H .

(1) C = 12; Si = 28; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

M. DEBRAY expose ses recherches sur la *dissociation* du carbonate de chaux par la chaleur, qui confirment les vues de M. Henri Sainte-Claire Deville sur la *tension de dissociation*.

Pour décomposer le carbonate de chaux pur (spath d'Islande) dans le vide, il faut atteindre la température d'ébullition du cadmium (860°). La décomposition partielle a lieu, mais s'arrête lorsque la tension de l'acide carbonique produit atteint 85 millimètres de mercure : la décomposition partielle n'a plus lieu à une pression supérieure.

SÉANCE DU 15 MARS 1867.

Présidence de M. Debray.

Sont élus *membres résidents*, MM. JACQUELAIN et Albert SCHEURER, et *membres non résidents*, MM. Charles RENARD à Marseille, HAREL, HAAS et DUPRÉ à Strasbourg.

M. C. SAINTPIERRE adresse plusieurs notes imprimées; celles dont il n'a pas encore été rendu compte dans le *Bulletin* ont pour titre :

Sur l'emploi agricole des résidus de sulfate de chaux de la fabrication des acides gras.

Observations sur les atmosphères irrespirables des caves vinaires.

Recherches sur la densité des vins du département de l'Hérault, en commun avec M. A. PUJO.

MM. Alfred ESTOR et Cam. SAINTPIERRE adressent une note relative à leurs expériences propres à faire connaître le moment où fonctionne la rate.

M. L. H. DE MARTIN adresse une note sur les engrais alcalins extraits des eaux de la mer (1867).

M. SCHEURER-KESTNER adresse une nouvelle note sur la théorie de la préparation de la soude artificielle.

M. HAUTEFEUILLE expose ses recherches relatives à l'action de l'acide iodhydrique sur divers chlorures et sur les réactions inverses de l'acide chlorhydrique sur les iodures; l'auteur a étudié aussi la dissociation de l'acide iodhydrique. (*Voir plus bas.*)

M. DEBRAY expose la suite de ses recherches sur la dissociation du carbonate de chaux; il a chauffé dans la vapeur de zinc bouillant, à 1040°. La décomposition s'arrête à la pression de 0^m,510 ou 0^m,520. A une pression plus forte les cristaux de spath restent transparents à la température de 1040°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le soufre mou, par M. Fausto SESTINI.

(Extrait d'une lettre à M. Berthelot.)

Dans un important mémoire publié dans les *Annales de Poggendorff* t. cxxvii, mars 1866), M. W. Müller a annoncé qu'en décomposant à chaud l'acide oxalique par l'acide sulfhydrique on obtient du soufre mou, qui est mou et ductile, et qui, au lieu d'avoir une couleur d'un rouge brun, comme le soufre mou ordinaire, possède au contraire une couleur d'un jaune citron. M. Müller a observé aussi que tandis que le poids spécifique du soufre mou ordinaire est 1,91, celui du soufre élastique de couleur jaune citron, obtenu par lui, était 1,87; en conséquence, il se crut autorisé à admettre une nouvelle modification du soufre.

J'ai cherché à obtenir cette nouvelle modification du soufre, et, à cet effet, j'ai suivi la méthode indiquée par M. W. Müller.

Dans une petite cornue tubulée à col recourbé, et dans laquelle je pouvais faire passer un courant d'acide carbonique, j'ai mis des petits morceaux de soufre; j'ai fait plonger l'extrémité du col de la cornue dans un récipient contenant de l'eau distillée froide; ensuite, j'ai fait passer un courant de gaz acide carbonique; l'air ayant été baigné, j'ai chauffé la panse de la cornue. Bientôt, le soufre est entré en ébullition; les vapeurs de soufre, entraînées par le gaz, se sont condensées et rassemblées à la surface de l'eau, sous forme de pellicules jaunâtres et de petites masses de la même couleur, qui ont gagné le fond du récipient.

Le soufre ainsi obtenu était bien élastique et présentait les propriétés que M. W. Müller lui attribue. Mais ces faits, constatés par M. Müller et vérifiés par moi, étaient-ils d'une importance telle à autoriser à admettre l'existence d'une nouvelle modification du soufre? J'ai tâché de résoudre ce problème et je crois avoir réussi.

Ayant examiné, en effet, au microscope le soufre élastique de couleur jaune citron un quart d'heure après sa préparation, j'ai vu que ce soufre était constitué par une multitude de globules sphériques plus ou moins réguliers et transparents, extérieurement un peu ridés, de 2 centièmes de millimètres de diamètre environ; ces globules se détachent lorsqu'on les place entre les plaques du microscope.

Ayant étendu avec précautions un fragment de ce soufre élastique

et l'ayant ensuite examiné au microscope, on voyait qu'il était formé de globules allongés, qui étaient soudés entre eux et ressemblaient à des cellules allongées de tissus végétaux.

Le résultat de l'examen microscopique prouve donc : que le soufre obtenu par la méthode de M. Müller est identique avec celui que l'on obtient en condensant les vapeurs du même métalloïde sur les corps froids, et qui, suivant les recherches de M. Brame, offre la forme de globules plus ou moins réguliers, dont l'extérieur est formé d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur est liquide.

J'ai examiné aussi la même variété de soufre vingt-quatre heures après sa préparation, lorsque la substance avait perdu tout à fait son élasticité (ce qui arrive au bout de dix ou douze heures); elle était formée des mêmes globules, qui cependant n'étaient plus transparents comme auparavant, et cela parce que la matière liquide s'était consolidée. Lorsque le soufre mou de couleur jaune citron a perdu son élasticité, il devient très-fragile et ne se dissout plus qu'en partie dans le sulfure de carbone, en laissant comme résidu 28,7 pour 100 de soufre insoluble.

Ce chiffre est presque le même que celui qui représente la quantité du soufre insoluble trouvée par M. Ch. Sainte-Claire Deville dans la fleur de soufre; et je suis d'avis que cette dernière ne diffère du soufre obtenu par M. Müller que par le milieu au sein duquel elle se forme. Ces deux espèces de soufre sont à l'état *utriculaire*; mais l'une s'obtient, comme l'on sait, en faisant condenser la vapeur de soufre dans l'air, l'autre en faisant condenser la même vapeur dans l'eau.

Je proposerais même d'employer pour les usages médicaux, au lieu de la fleur de soufre du commerce, le soufre obtenu en faisant arriver ses vapeurs dans l'eau froide, et le produit pourrait être, au bout de vingt-quatre heures, réduit par la trituration en poudre impalpable, identique à la poussière qui constitue la fleur de soufre. Ainsi tous les pharmaciens pourraient, avec une très-petite dépense, préparer eux-mêmes cette substance et éviter la purification et les inconvénients qui résultent quelquefois pour les pharmacies de l'achat de substances commerciales.

Revenant au premier argument, je dirai que les propriétés fondamentales de la nouvelle modification du soufre, admise par M. W. Müller, sont : l'élasticité, la couleur et le poids spécifique un peu inférieur à celui du soufre mou ordinaire. On sait que la première et la deuxième propriété n'ont rien d'essentiel, parce qu'elles résultent de l'état purement extérieur de la substance. La troisième propriété au-

rait certainement quelque importance; mais maintenant que nous savons que le soufre élastique de couleur jaune citron est formé de globules sphériques plus ou moins soudés ensemble, n'est-il pas évident que celui-ci doit avoir un poids spécifique moindre que celui du soufre élastique ordinaire, qui est homogène et ne présente pas d'interstices dans sa masse? Par conséquent, je crois avoir démontré que le soufre obtenu par M. W. Müller n'est autre que le soufre utriculaire, découvert il y a longtemps par M. Brame.

Note au sujet de la communication précédente,
par M. BERTHELOT.

Le soufre élastique, obtenu par la condensation de la vapeur de soufre, soit dans l'air, soit dans l'eau, paraît répondre à un seul et même état, tant qu'il conserve son élasticité, c'est-à-dire pendant quelques heures au plus. Mais, en devenant dur et solide, il donne naissance à deux modifications de soufre insoluble, tout à fait distinctes, selon que la solidification a lieu au contact de l'eau ou d'un milieu neutre, ou bien au contraire au contact de l'acide sulfureux. Le premier cas répond au soufre trempé ordinaire; le second cas à la fleur de soufre.

En effet, le soufre insoluble, extrait du soufre trempé, se distingue du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre par divers caractères, tels que les suivants :

1° La première variété se transforme presque entièrement en soufre cristallisable, et cristallisable au bout de quelques minutes d'ébullition avec l'alcool absolu; tandis que le soufre insoluble, extrait de la fleur, n'est transformé entièrement qu'au bout de plusieurs heures et est à peine altéré par quelques minutes d'ébullition avec l'alcool (1).

2° A 100° et à 110° la transformation du soufre insoluble, extrait du soufre trempé, en soufre cristallisable est beaucoup plus rapide que celle du soufre insoluble extrait de la fleur (2).

3° Les deux transformations dégagent de la chaleur; mais la quantité de chaleur dégagée par la métamorphose du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre est beaucoup plus grande que la quantité de chaleur dégagée par la métamorphose du soufre insoluble extrait du soufre trempé (3).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XLIX, p. 439 et 441.

(2) *Même Recueil*, 3^e sér., t. LV, p. 211.

(3) *Même Recueil*, 3^e sér., t. LV, p. 214.

4° Enfin le soufre insoluble extrait du soufre trempé est changé d'autre variété, si on le maintient pendant quelque temps en contact avec l'acide sulfureux, avec l'acide azotique fumant, ou même avec l'acide sulfurique concentré (1).

Quant à la couleur, elle a peu d'importance, parce que la vraie couleur des diverses variétés de soufre est une teinte jaune plus ou moins vive. Les teintes orangées, brunes, rouges ou noires sont dues à des impuretés.

Une variété stable, très-voisine de celle qui existe dans la fleur de soufre, prend naissance dans le durcissement du soufre mou produit par des actions chimiques, telles que les actions oxydantes et surtout celles dans lesquelles intervient l'acide sulfureux.

D'après ces faits, que j'ai cru devoir rappeler, il est facile d'apprécier les conclusions de M. W. Müller et celles de M. Sestini. Le soufre élastique et utriculaire, obtenu par la condensation de la vapeur de soufre soit dans l'air, soit dans l'eau, est probablement le même dans les deux cas. Mais le soufre condensé au contact de l'eau, une fois qu'il est durci, ne saurait remplacer la fleur de soufre, parce qu'il ne contient pas la même variété de soufre insoluble.

Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures
par M. P. HAUTEFEUILLE.

L'acide iodhydrique sec réagit avec énergie sur un grand nombre de chlorures anhydres. Si on soumet à l'action d'un courant d'acide iodhydrique, les chlorures phosphoreux et arsénieux, ceux-ci s'échauffent comme le chlorure d'argent qu'on traite par cet hydracide. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et les iodures phosphoreux et arsénieux, légèrement solubles dans l'excès des chlorures cristallisent. Ces chlorures sont rapidement et complètement décomposés par l'acide iodhydrique à la température ordinaire. Le chlorure titanique et le chlorhydrate d'ammoniaque, pour se transformer en totalité en iodure titanique et en iodhydrate d'ammoniaque par l'acide iodhydrique, demandent l'un à être porté à la température de son ébullition, l'autre à celle de sa volatilisation.

Le chlorure silicique, si voisin du chlorure titanique, résiste à la température de son ébullition à l'action réductrice et iodurante de l'acide iodhydrique : ce n'est qu'à une température relativement élevée que ce chlorure échange une partie de son chlore contre de l'iode.

(1) Même Recueil, 3^e sér., t. XLIX, p. 442 et 443; 4^e sér., t. I, p. 394.

La décomposition partielle de l'hydracide apportant (lorsque la réaction ne s'effectue, comme pour le chlorure silicique, qu'au-dessus de 440°), par la grande quantité d'iode mis en liberté, un obstacle à la séparation des produits, il est préférable de faire passer, dans un tube chauffé au rouge sombre, de l'hydrogène, du chlorure silicique et de la vapeur d'iode en assez faible quantité. Il se condense alors dans la partie froide du tube un liquide peu volatil, faiblement coloré par de l'iode. Ce liquide, décoloré par le mercure et soumis à la distillation, passe en presque totalité avant 120° sans qu'il soit possible de saisir le moindre temps d'arrêt dans la marche ascendante de la température. Tous les produits qui passent au-dessus de 64° renferment du chlore et de l'iode; la proportion de ces éléments est variable: le liquide qui distille dans le voisinage de 120° renferme 7 équivalents d'iode contre 6 équivalents de chlore. Le chlorure de silicium a donc donné naissance à un chloroiodure décomposable par la simple distillation comme l'est le chloroiodure d'étain. Depuis que j'ai fait cette expérience, MM. Friedel et Ladenburg ont montré que le chlorure silicique chauffé au rouge avec de l'hydrogène donne une petite quantité de chlorhydrate de sesquichlorure de silicium et que ce corps, dont on doit la découverte à M. Wöhler, peut se combiner avec tous les corps halogènes. Ces deux réactions, en s'effectuant simultanément dans mon expérience, donnent un chloroiodure répondant au chlorobromure obtenu par ces chimistes en faisant réagir le brome sur le chlorure de silicium inflammable.

Les sulfures sont aussi facilement décomposés par l'acide iodhydrique que les chlorures. Le chlorure de soufre, composé de deux corps qui peuvent s'unir à l'hydrogène, décompose à la température ordinaire cet hydracide. Il se dégage d'abord, et presque exclusivement, de l'acide chlorhydrique; il se forme des cristaux d'iode ou d'iodure de soufre; mais sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique, on obtient un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré, qui ne cesse que lorsque la masse est devenue entièrement solide par l'iode mis en liberté.

Le soufre libre décompose l'acide iodhydrique sec avec une grande facilité à la température ordinaire. L'hydrogène se combine au soufre et l'iode, en se déposant sur ce corps, le préserve en partie du contact de l'acide iodhydrique.

Le sélénium décompose également l'acide iodhydrique; cette réaction pourrait être utilisée pour préparer l'acide sélénhydrique.

Ces propriétés singulières du gaz acide iodhydrique se retrouvent

également dans l'acide iodhydrique aqueux et présentent quelques particularités à noter.

De l'eau saturée à froid d'acide iodhydrique agit tant sur le soufre que sur le sélénium comme l'hydracide gazeux.

Une dissolution moins concentrée de cet acide est sans action sur ces deux métalloïdes à la température ordinaire; mais une faible élévation de température fait prendre à la liqueur une coloration brune, provenant de la dissolution de l'iode dans l'acide iodhydrique, et donne lieu à un dégagement d'acide sulfhydrique ou d'acide sélénhydrique. C'est là une réaction inverse de celle qu'on utilise dans la préparation classique de l'acide iodhydrique aqueux. Un mélange d'acide iodhydrique concentré et de soufre enfermé dans un tube de verre scellé, soumis à des variations de température, donne, pendant l'échauffement, de l'iode et de l'acide sulfhydrique, et pendant le refroidissement du soufre et de l'acide iodhydrique, autant de fois que ces variations se produisent. Lorsque la température varie dans des limites peu étendues, le soufre mis en liberté par ces décompositions est transparent, d'un beau jaune et octaédrique.

L'acide iodhydrique et le sélénium soumis dans des conditions analogues à de nombreuses variations de température m'ont permis d'obtenir du sélénium cristallisé présentant des faces assez nettes pour se prêter facilement à des déterminations cristallographiques.

Sur quelques réactions inverses, par M. P. HAUTEFEUILLE.

Nous voyons souvent les variations de la température déterminer des phénomènes inverses; mais les réactions énergiques qui se produisent à la température ordinaire entre le chlorure d'argent et les acides bromhydrique ou iodhydrique ne permettent pas de prévoir qu'à un certain degré de chaleur l'iodure et le bromure d'argent repassent à l'état de chlorure sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'iodure d'argent bien pur, chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique, est décomposé dès que la température atteint 700° environ; quelques cristaux d'iode se déposent dans la partie froide du tube et le courant gazeux renferme de l'acide iodhydrique et de l'hydrogène. En augmentant le degré de chaleur, on donne naissance à une décomposition plus rapide et plus complète de l'iodure.

Ainsi, l'iodure d'argent soumis pendant une heure à une température un peu supérieure à 1000°, dans un courant de gaz chlorhydrique, échange une portion notable de son iode pour du chlore. Le courant de

gaz entraîne, à cette température, assez rapidement, le chlorure et l'iodure. Ce produit, entraîné à peu de distance de la nacelle, renfermait dans cette expérience plus de la moitié de son poids de chlorure d'argent.

Le bromure d'argent se décompose également dans un courant de gaz chlorhydrique et cette décomposition inverse paraît commencer à une température un peu plus basse que celle qui détermine la décomposition de l'iodure. Les produits de la décomposition sont ici du chlorure d'argent et de l'acide bromhydrique pur.

Deux iodures bien voisins des corps précédents, chauffés dans l'acide chlorhydrique à des températures élevées, donnent des résultats qui doivent engager à ne pas trop généraliser ces réactions inverses. En effet, l'iodure de mercure, chauffé au rouge dans un courant lent ou rapide de gaz chlorhydrique, ne manifeste par aucun phénomène la décomposition qu'il peut éprouver de la part de cet acide; on ne constate ni chlorure de mercure, ni acide iodhydrique; le verre seul, par son attaque, peut conduire à supposer la présence d'une petite quantité d'acide iodhydrique ou d'un mélange d'iode libre et d'hydrogène dans les gaz chauds. L'iodhydrate d'ammoniaque vaporisé au-dessous de sa température d'ébullition dans l'acide chlorhydrique, puis distillé dans l'hydrogène, ne renferme pas de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet iodhydrate, porté au rouge, à 440° et même à 360° avec du gaz chlorhydrique, fournit une proportion de chlorhydrate assez faible pour qu'on puisse la rapporter, au moins en partie, à la dissociation qu'éprouve l'acide iodhydrique, car cette proportion croît rapidement comme cette dissociation elle-même avec la température à laquelle l'iodhydrate a été porté.

Note sur la préparation et les propriétés de l'iodure titanique,
par M. P. HAUTEFEUILLE.

L'iodure titanique s'obtient avec facilité et dans un grand état de pureté par la réaction de l'acide iodhydrique sur le chlorure titanique (1). L'acide iodhydrique bien sec, en arrivant dans le chlorure titanique légèrement chauffé, donne immédiatement de l'iodure de titane, qui s'y dissout en le colorant en brun. La température est progressivement élevée jusqu'au point d'ébullition du chlorure où elle

(1) Ce mode de génération des iodures fournirait un moyen simple pour se procurer les iodures des radicaux du niobium et du tantale qui, comme le titane, sont difficiles à obtenir.

est maintenue jusqu'à la transformation complète du chlorure en iode. Cet iodure, mélangé d'un peu d'iode, est volatilisé plusieurs fois dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que sa vapeur n'offre plus la moindre nuance violette.

On peut obtenir l'iodure titanique en remplaçant l'acide iodhydrique, toujours difficile à préparer, par un mélange d'hydrogène d'iode; mais alors il faut faire passer ce mélange et les vapeurs de chlorure dans un tube porté au rouge très-sombre. L'iodure peu volatil se condense avec l'excès d'iode à l'extrémité du tube, qu'on doit maintenir assez long. L'iodure préparé ainsi, mélangé d'une forte proportion d'iode, est plus difficile à purifier que celui obtenu par l'acide iodhydrique.

L'iodure pur constitue une masse cassante, de couleur mordorée, à éclat métallique. Il fond à 150° en un liquide jaune-brun; il reste surfusion jusqu'au-dessous de 100° et cristallise par le refroidissement en cristaux octaédriques volumineux, qui se transforment en quelques jours en houppes soyeuses prismatiques. Il possède une tension de vapeur sensible à la température ordinaire; il fume fortement à l'air. L'eau le dissout rapidement; l'élévation de la température, résultant de son hydratation, est moindre que celle du chlorure. La dissolution aqueuse exposée à l'air devient brune et abandonne de l'acide titanique.

L'iodure de titane entre en ébullition un peu au-dessus de 360° et distille sans décomposition. Sa vapeur surchauffée brûle au contact de l'air avec une flamme très-brillante, en donnant de l'iode et de l'acide titanique.

La composition de l'iodure de titane répond à la formule TiI_2 . Voici les résultats de l'analyse de ce corps :

	Observé.		Théorie.
	I.	II.	TiI_2
Titane	8,0	9,0	8,96
Iode	91,0	90,8	91,04
Perte	0,2	0,2	»
	100,0	100,0	100,00

I. 16^r,642 d'iodure sont dissous par l'eau; on précipite l'acide titanique en rendant la solution légèrement alcaline au moyen de l'ammoniaque; l'acide titanique séparé par la filtration, on traite la liqueur par un petit excès d'azotate d'argent, puis on acidifie par l'acide sulfurique.

11,487,468 d'iode sont analysés par la même méthode.

Un échantillon d'iode distillé plusieurs fois dans un courant d'hydrogène ne renfermant ni iode, ni chlorure de titane, a servi à prendre la densité de vapeur de ce corps à 440°, température notablement supérieure à son point d'ébullition. J'ai obtenu, avec les résultats suivants :

Température ambiante	23°
Hauteur barométrique	758 ^{mm} ,5
Poids de l'iode	3,059
Air resté	1 ^{cc} ,9
Volume du ballon	356 ^{cc} ,3
Densité observée	18,054
Densité calculée = 2 vol.	19,334

la densité observée trahit l'augmentation du coefficient de dilatation de cet iode, qui pourrait bien se dissocier comme l'iode de mercure et l'iode d'aluminium à une température peu supérieure à celle de son ébullition.

Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique,
par M. P. HAUTEFEUILLE.

L'acide iodhydrique possède la propriété de se dissocier à des températures qui se prêtent facilement aux déterminations thermométriques; mais l'activité chimique exceptionnelle de ce corps, amenant sa décomposition partielle par les éléments du verre, modifie dans une proportion considérable les résultats dûs à l'action de la chaleur seule.

Pour apprécier l'influence que le verre peut avoir sur les phénomènes que je vais exposer, j'ai fait passer de l'acide iodhydrique sur du verre concassé et chauffé au-dessous du rouge. La production de l'eau et celle de l'hydrogène sulfuré sont manifestes. Le verre devenu opaque abandonne à l'eau, en reprenant sa transparence, de l'iode de sodium. Le sulfate de soude signalé dans tous les verres par M. Pelouze est donc la cause unique de l'altération du verre par l'acide iodhydrique, du moins lorsque la température n'est pas très-élevée; cette altération est accompagnée de la production simultanée d'eau, d'acide sulfhydrique, d'iode, d'un iode alcalin et d'une petite quantité d'eau. De cette observation nous pouvons conclure que si nous cherchons à apprécier, par la coloration violette de l'iode mis en liberté, la température à laquelle le gaz iodhydrique doit être chauffé pour se décomposer, nous devons examiner si la coloration du gaz et l'attaque du verre ne se produisent pas simultanément.

L'acide iodhydrique chauffé progressivement commence à présenter une nuance violette appréciable sous une épaisseur de 10 centim. vers 180°, température probablement inférieure à celle à laquelle commence la dissociation de cet acide, car le tube est tapissé d'un enduit léger, dont la formation entraîne la mise en liberté de l'iode. La coloration du gaz augmente lentement jusqu'à 440°; mais de 440° à 700° la quantité des gaz dissociés, mesurée par le volume de l'hydrogène libre, croît très-rapidement (1). Cette proportion varie, d'ailleurs, avec l'étendue des surfaces; ainsi en faisant circuler sous la pression atmosphérique un courant d'acide iodhydrique dans un tube rempli de verre en poudre grossière, afin qu'il ne puisse pas faire masse et que le gaz passe facilement à travers les interstices que laissent les morceaux, la proportion des gaz dissociés a été de 2,6 % à 440° et de 34 % à 700°. Si, au lieu d'augmenter la surface, on enferme un volume limité de gaz dans un tube scellé, on arrive à des résultats numériques curieux, parce qu'ils décèlent quelque loi masquée par les perturbations qu'apporte l'attaque du verre.

Voici ces résultats, que je m'abstiens d'interpréter :

PRESSION SUPPORTÉE PAR L'ACIDE IODHYDRIQUE.	MASSE GAZEUSE DISSOCIÉE A LA TEMPÉRATURE DE L'ÉBULLITION DU SOUFRE.
0 ^m ,760	2,6 p. %
1 ^m ,497	3,1 —
1 ^m ,717	3,7 —
1 ^m ,910	6,1 —
1 ^m ,950	6,4 —

La proportion des gaz dissociés dans l'acide iodhydrique porté à une température donnée est augmentée dans une proportion considérable par la mousse de platine, ainsi que le prouvent les nombres consignés dans le tableau suivant :

(1) Entre ces limites de température l'acide iodhydrique se décomposant également dans des tubes en porcelaine, les traces d'eau n'apportent qu'une légère perturbation.

TEMPÉRATURE.	MASSE GAZEUSE DISSOCIÉE.	OBSERVATIONS.
700° environ.	22,2 p. 0/0.	
440 —	19,5 —	Au-dessous de 180° la mousse de platine cesse de fonctionner régulièrement : l'iode se condense à sa surface.
250 —	18,7 —	
195 —	17,5 —	
175 —	16,5 —	

La mousse de platine, qui abaisse la température de décomposition de l'acide iodhydrique d'une façon si remarquable, jouit, ainsi que M. Corenwinder l'a observé dès 1851, de la propriété de déterminer la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. En faisant passer sur la mousse de platine, maintenue à une température fixe, des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et d'iode, la proportion de ces éléments restés libres est égale à celle qui se sépare lorsqu'on y fait passer de l'acide iodhydrique pur à la même température.

L'expérience se fait facilement de la façon suivante : un tube d'un mètre de long, d'un petit diamètre, replié plusieurs fois sur lui-même dans un plan horizontal et rempli de mousse de platine, est placé dans une étuve à air chaud porté à 195°. On fait arriver dans ce tube un courant d'acide iodhydrique pur, dont on décompose les 22 0/0 dans le tube même, en chauffant au rouge la portion située hors de l'étuve. Le gaz recueilli et analysé, après son passage sur la mousse maintenue à 195°, ne renferme plus que 17,5 0/0 de son volume d'hydrogène et d'iode à l'état libre.

Lorsqu'on fait passer sur de la mousse de platine de l'hydrogène et de l'iode, on peut obtenir un gaz extrêmement riche en acide iodhydrique en faisant entrer l'iode pour plus de moitié dans la composition du mélange gazeux.

L'iode et l'hydrogène qui, séparément, sont sans action sensible sur le verre chauffé à la température de son ramollissement, réunis, l'attaquent comme le fait l'acide iodhydrique. Si la quantité d'iode est très-faible, le gaz, après son passage dans le tube chauffé, n'est plus coloré; il se produit de l'acide iodhydrique. Au-dessous du rouge, à 440° par exemple, l'iode et l'hydrogène, passant dans un tube, ne fournis-

sent que des traces d'acide iodhydrique ; mais ces deux corps, maintenus en contact à sec pendant une heure dans un tube scellé porté à même température de 440° (1), si facile à maintenir constante par plusieurs heures, donnent naissance à des proportions d'acide iodhydrique d'autant plus fortes que le tube, rempli d'hydrogène sous pression ordinaire, contient un poids plus considérable d'iode (2).

Le tableau suivant met en évidence ce résultat :

POIDS DE L'IODE POUR 100^{cc} D'HYDROGÈNE PRIS A 760^{mm} ET A 0°	RAPPORT ENTRE L'HYDROGÈNE LIQUIDE ET L'HYDROGÈNE TOTAL = 100
461 milligrammes.	62
510 —	54
613 —	45
709 —	45
751 —	37
764 —	35
840 —	36
987 —	26
1351 —	14,8
4141 —	5,7

Dès que les gaz présentent la composition indiquée par le tableau, l'iode resté libre ne se combine plus à l'hydrogène ; il s'établit donc un équilibre variable avec les quantités relatives des corps réagissant. Cet équilibre, ne s'établissant que lentement, conduit à soupçonner que le résultat de combinaisons et de décompositions successives diminué par les oscillations de la température qui, pour se répéter un grand nombre de fois, réclament un temps notable. L'enduit d'iodure de sodium qui tapisse le tube, les traces de vapeur d'eau et d'acide sulfhydrique qui s'y trouvent avec l'iode et l'hydrogène concourent au résultat final qui est la formation de l'hydracide.

(1) Au moyen des appareils employés par MM. Deville et Troost pour mesurer les densités de vapeur dans le soufre bouillant.

(2) Le soufre et le sélénium chauffés avec de l'hydrogène dans des tubes scellés à 440° donnent des acides sulfhydrique et sélénhydrique. A cette même température l'acide arsénieux donne de l'acide arsénique, l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et du soufre.

J'ajouterai, en terminant, qu'on peut combiner l'iode à l'hydrogène par *entraînement* en faisant brûler un mélange de vapeur d'iode, d'hydrogène et de gaz tonnant.

Nouvelles recherches sur la théorie de la préparation de la soude par le procédé Le Blanc, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Mes premières recherches sur ce sujet (1) m'avaient conduit aux conclusions suivantes :

1° Les marcs de soude ne renferment pas d'oxysulfure de calcium; ils sont formés par un mélange de sulfure et de carbonate, auquel s'ajoute quelquefois l'oxyde de calcium;

2° Dans la préparation de la soude brute la première réaction est la réduction du sulfate de sodium par le charbon; puis le sulfure formé produit, par double décomposition avec la craie, du carbonate de sodium.

Ces conclusions furent confirmées d'abord par une note de M. Dubrunfaut insérées dans le numéro des *Mondes* du 17 mars 1864; cette note relatait une expérience de son auteur, déjà ancienne, mais inédite, et exactement semblable à celle qui figure dans ma communication à l'Académie des sciences du 14 mars précédent.

Si je reviens sur ce sujet, c'est que plusieurs chimistes ont répété, après M. Dubrunfaut, que les *bases expérimentales* diffèrent dans nos travaux, tandis qu'elles sont, au contraire, absolument les mêmes.

L'expérience principale de M. Dubrunfaut se trouve décrite dans la deuxième partie de mon mémoire (2).

La première de mes deux conclusions a été combattue par M. Kopp et par M. P. W. Hofmann. Mais M. Pelouze l'a appuyée de sa savante autorité, en lui donnant gain de cause.

Il n'en est pas de même de la seconde conclusion qui a été contestée par M. Kolb.

Tout en admettant avec moi que la première réaction est la transformation du sulfate de sodium en sulfure, M. Kolb cherche à démontrer que la transformation du sulfure de sodium en carbonate

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 475 (1864).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. I, p. 445 et 446. — Je ne veux que faire la mention d'une critique qui a paru dans le *Répertoire de Chimie appliquée* (Paris, 1865), qu'il ne faut pas confondre avec le *journal* du même nom. L'auteur de cette critique suppose gratuitement que la note de M. Dubrunfaut est antérieure à mon mémoire. La forme peu courtoise de cette critique me dispense d'une réponse que chaque lecteur a faite de lui-même.

A. S. K.

n'a pas lieu par double décomposition avec la craie, et que l'acide carbonique du foyer joue dans la réaction un rôle capital (1).

Les objections de M. Kolb reposent sur les considérations suivantes :

1° Le carbonate de calcium se décompose par le charbon, en même temps et à la même température que le sulfate de sodium. Donc, au moment où ce dernier est transformé en sulfure, il ne peut pas y avoir de double décomposition, puisque le carbonate de calcium n'existe plus.

2° On rencontre d'insurmontables difficultés, lorsqu'on cherche à préparer de la soude brute dans des creusets. Donc les gaz de la combustion sont nécessaires à sa formation. On réussit, au contraire, en vase clos, lorsqu'on opère en présence de l'acide carbonique;

3° On peut remplacer le carbonate de calcium par l'hydrate ou par l'oxyde de ce métal. Dans ce cas, une double décomposition n'est pas possible.

La première objection sera réfutée en même temps et par les mêmes expériences que les deux suivantes. Je ne m'y arrêterai donc pas spécialement. Je dois seulement faire remarquer que M. Kolb semble n'avoir pas pris connaissance de mon Mémoire complet qui a paru dans les *Annales de Chimie* et dans lequel je donne toutes les indications nécessaires pour réussir en employant des creusets chauffés sur un feu de charbon. J'ai obtenu de cette manière du sel de soude de très-haut titre, puisqu'il renfermait 94,8 p. % de carbonate de sodium.

Cependant, en présence de l'affirmation de M. Kolb aussi contraire à mes expériences, j'ai multiplié celles-ci et j'ai constamment trouvé le même résultat. J'ai même opéré dans des creusets de platine chauffés à la lampe à alcool; quoique dans ces conditions l'opération soit fort difficile, je suis parvenu à obtenir un sel renfermant 50 p. % de carbonate de sodium et seulement des traces de sulfure; en employant dans les mêmes conditions, un petit excès de charbon, et en brassant au moment de la fusion, la teneur est montée à 86 p. %.

L'expérience, dans des creusets, est très-difficile; si, d'un côté, on ne peut brasser la matière sans risquer de l'exposer à l'action de l'acide carbonique du foyer ou même de la lampe à alcool, on ne peut ajouter au mélange que la quantité de charbon strictement nécessaire à la réduction du sulfate, afin de permettre à la matière de fondre, et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. VII, p. 118, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 11 (1866).

pour ne pas entraver le contact des deux composés de sodium et de calcium.

Avec un emploi restreint de charbon, le mélange se trouve exposé à l'oxydation par l'air; de là une déperdition de titre au moment de la dissolution dans l'eau.

Enfin il est presque impossible d'atteindre le degré de chaleur convenable et de le maintenir. S'il est insuffisant, une partie du sulfate échappe à la réduction; dans le cas contraire il se forme du bisulfure de sodium, comme je l'ai démontré dans mon premier mémoire (p. 439).

J'ai donc dû chercher une nouvelle méthode par laquelle je pourrais vaincre les difficultés sérieuses qu'offre l'emploi des creusets, tout en continuant à opérer en vase clos.

Je me suis servi, dans ce but, de la chaleur fournie par la soude brute elle-même au moment de sa formation. J'ai introduit dans la soude en fusion, au moment où elle venait d'être retirée du four, divers creusets renfermant le mélange suivant :

Sulfate de sodium	100
Craie	70
Charbon	46

La coulée qui a reçu les creusets dans mes différents essais ne dégageait plus que de l'oxyde de carbone; le sulfate y était complètement décomposé.

Enfermés dans la masse liquide et recouverts par elle, les creusets se sont ainsi trouvés exposés à la chaleur convenable et soustraits à l'action de l'air et de l'acide carbonique. Du même coup, tous les inconvénients inhérents à l'emploi des creusets ont été écartés, et la chaleur la plus convenable a pu être appliquée.

Les creusets en porcelaine, de la capacité de 50 centimètres cubes environ, avaient leurs couvercles liés par un fil de cuivre qui, en se prolongeant, permettait de les maintenir au sein de la masse, dans la position verticale.

Ils n'étaient retirés qu'après le refroidissement complet de la masse. Le contenu des creusets avait l'aspect de la soude brute et a fourni des dissolutions qui ont été évaporées et ont laissé après l'évaporation des sels renfermant de 75,7 à 92 p. $\%$ de carbonate de sodium, sels très-blancs et exempts de soude caustique.

En augmentant la quantité de craie, de manière à la porter à 75 grammes au lieu de 70, le résultat a été le même les sels étaient complètement exempts de soude caustique.

Ces expériences montrent que la soude brute peut être obtenue dans des creusets à l'abri des gaz d'un foyer.

On peut en conclure aussi que le carbonate de calcium ne se réduit pas encore à la température à laquelle a lieu la réduction du sulfate de sodium.

En effet, trois creusets, dont le premier renfermait le mélange ci-dessus, le second du carbonate de calcium et le troisième du carbonate de calcium et du charbon, ont donné, après avoir été retirés du pain de soude : le premier de la soude brute, et les deux autres du carbonate de calcium ; le charbon se trouvait encore intact et mélangé à la craie.

Pour répondre tout de suite à une objection qui serait basée sur la présence d'une tension très-forte dans le creuset par suite de l'accumulation de l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate, je ferai remarquer que je n'ai jamais observé, au moment de leur extraction des pains, que les creusets fussent entourés de cavités, ce qui aurait eu lieu évidemment si les gaz n'avaient pu se dégager librement.

Ainsi l'acide carbonique n'est pas indispensable à la formation de la soude brute.

Les expériences qui précèdent répondent aux deux premières objections soulevées par M. Kolb.

La possibilité du remplacement de la craie par l'hydrate ou l'oxyde de calcium, dans l'opération industrielle, pourrait être expliquée par l'absorption de l'acide carbonique provenant du foyer. En effet, au moment où le mélange, renfermant la chaux, est introduit dans le four, la température s'abaisse, et il se trouve exposé à un courant d'acide carbonique, et dans de très-bonnes conditions pour que la combinaison de la chaux avec l'acide carbonique ait lieu. Il ne serait même pas impossible, qu'au moment où commence la décomposition du sulfate de sodium, tout le calcium se trouvât transformé en carbonate.

Un kilogramme de chaux hydratée en poudre, répandue sur une plaque de fer en couche de 20 millimètres, a été placé sur un mélange au moment où celui-ci venait d'être répandu sur la sole du four à soude. Au bout de vingt minutes, la plaque a été retirée, et le produit qui s'y trouvait renfermait déjà 38 % de carbonate de calcium. Mais, pour prouver la transformation du calcium en carbonate, il n'est pas besoin de recourir à l'acide carbonique provenant du foyer. Que l'on emploie du carbonate, de l'hydrate ou de l'oxyde de calcium, le sulfure

de sodium en fusion rencontre toujours du carbonate de calcium. C'est ce que les essais suivants mettront hors de doute.

Deux creusets ont été introduits dans la coulée de soude. L'un renfermait le mélange qui a servi à préparer la soude brute dans les expériences, et l'autre :

Chaux vive	28
Sulfate de sodium	71
Charbon	12

c'est-à-dire une quantité de charbon très-insuffisante pour ramener tout le sulfate à l'état de sulfure.

Après l'opération, le premier creuset renferme de la soude brute ordinaire et le second une masse blanche *compacte* qui a donné, après dissolution et évaporation, le sel suivant :

Sulfate de sodium	45,2
Carbonate de sodium	49,1
Sulfure de sodium	2,2
Soude caustique	3,5
	100,0

En augmentant la dose de charbon, le sel obtenu renfermait 94,2 % de carbonate de sodium, *mais pas de soude caustique*.

La chaux a donc, dans ces deux exemples, absorbé de l'acide carbonique provenant de la décomposition du sulfate de sodium par le charbon.

En ajoutant à un mélange ordinaire de la chaux vive, l'absorption devient encore plus évidente.

Le mélange suivant :

Sulfate de sodium	71
Charbon	18
Carbonate de calcium	50
Chaux vive	10

a donné, après transformation en soude brute et dissolution de celle-ci, des liquides entièrement exempts de soude caustique.

Le fait de l'absorption de l'acide carbonique par la chaux est une preuve de plus de la résistance de la craie à la décomposition dans ces limites de température.

Du moment où il est prouvé que le sulfure de sodium rencontre toujours après sa formation du carbonate de calcium, on ne peut plus admettre d'autre réaction que la double décomposition entre ces deux corps; d'autant plus que cette double décomposition réussit très-bien lorsqu'on les emploie à l'état de purté.

Ces expériences me permettent de maintenir les conclusions de mon premier mémoire.

Toutefois, il faut y apporter une modification quant au rôle utile de l'excès de calcaire.

L'excès de calcaire est utile comme moyen de diviser la masse du sulfate et de lui offrir une plus grande surface du composé calcaire, de faciliter ainsi la transformation du sulfure de sodium ; il sert encore à la formation de la soude caustique dans les liquides, circonstance qui, d'après les expériences très-précises de M. Kolb, retarde ou entrave la double décomposition entre la dissolution du carbonate de sodium et le sulfure de calcium.

Quant à l'excès de charbon dont la pratique a consacré l'usage, une certaine partie est employée à la réduction du calcaire ; mais une grande partie se trouve brûlée par l'oxygène des gaz du foyer. Des analyses spéciales m'ont montré que ces gaz renferment toujours au moins 10 p. % d'oxygène.

Les réactions principales qui produisent la soude brute consistent dans :

La réduction du sulfate.

La transformation du sulfure formé en carbonate par double décomposition.

Il suffirait d'employer les quantités équivalentes à ces deux réactions si l'on se trouvait dans des conditions théoriques.

Mais comme, en pratique, il faut tenir compte de différentes circonstances qui entravent les réactions par suite de l'action de l'air, de l'inégale répartition de la chaleur, etc., on a cherché à obvier à ces inconvénients et on y est arrivé en forçant les doses de charbon et de calcaire.

L'excès de charbon sert à produire de la chaleur dans la masse par sa combustion aux dépens de l'oxygène du gaz de foyer, et en décomposant le carbonate de calcium, lorsque la coulée devient épaisse, il produit un dégagement d'oxyde de carbone qui donne à la soude la forme poreuse si favorable à la dissolution.

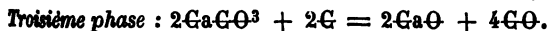
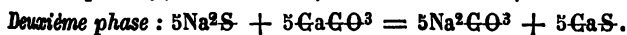
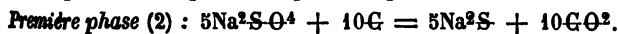
Dans le four à réverbère, le mélange occupe sur la sole du four une hauteur de plusieurs centimètres. La couche supérieure, directement en contact avec la flamme, se réduit d'abord, et la réaction y est déjà fort avancée lorsqu'un coup de ringard vient renouveler les surfaces.

On voit, en effet, déjà à ce moment de petits jets d'oxyde de carbone provenant de la réduction du calcaire. Mais ils disparaissent

bientôt par le ringardage et la chaux formée se combine à l'acide carbonique provenant des nouvelles portions de sulfate qui se réduisent; enfin, le sulfure formé entre en fusion et pénètre le calcaire en s'y transformant (1).

Lorsque tout le sulfate de sodium est décomposé, le dégagement d'acide carbonique cesse peu à peu. La masse s'échauffe davantage et le calcaire commence à se décomposer en produisant des jets nombreux et caractéristiques d'oxyde de carbone. Il est alors temps de retirer la matière du four.

En négligeant le carbone brûlé *comme combustible* dans la masse, la réaction peut être représentée par les équations :



Comme la réaction ne se fait pas d'une manière simultanée dans toute la masse, il est difficile de suivre les phases successives.

La réaction a lieu d'une manière complète dans la tranche superficielle, et les autres parties ne subissent le degré de chaleur voulu qu'à mesure qu'elles arrivent à occuper la surface ou qu'elles sont mélangées avec les parties achevées.

La double décomposition n'exigeant qu'une température très-modérée (voir mon premier mémoire) se fait au contact immédiat du sulfure de sodium et du calcaire.

Sur un anhydride mixte silico-acétique, par MM. C. FRIEDEL
et A. LADENBURG.

Depuis la découverte faite par Gerhardt des anhydrides des acides monobasiques et des anhydrides mixtes correspondant à deux acides monobasiques, on n'a pas encore obtenu d'anhydride mixte correspondant à des acides polybasiques; nous voulons parler d'anhydrides ultimes ne renfermant plus d'hydrogène typique, et non pas des corps qu'on a appelés avec raison *premier, deuxième, etc., anhydrides*, quoi- qu'ils contiennent encore de l'hydrogène typique, parce qu'ils dérivent des acides hydratés polybasiques par élimination d'eau.

(1) En prenant, dans le four à soude, des échantillons de la masse n'ayant pas encore subi la fusion, mais légèrement frittés, on trouve qu'ils renferment une grande quantité de sulfure de sodium. Il faut avoir soin de les laisser refroidir à l'abri de l'air.

(2) G = 12; O = 16; Na = 23; S = 32; Ca = 40.

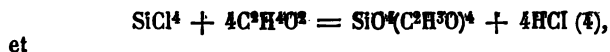
Dans un travail fait en 1864, MM. Kämmerer et Carius (1), indiquent des réactions dans lesquelles, suivant eux, on obtient des anhydrides mixtes de l'acide sulfurique et des acides acétique et benzoïque et d'autres corps analogues. Mais ils n'ont pas isolé ces corps eux-mêmes, et ils décrivent seulement les dérivés fort intéressants qu'ils ont obtenus en traitant par l'eau le produit de la réaction du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoïle sur le sulfate d'argent. D'après la nature des acides qui résultent de ce traitement, il semblerait que les anhydrides préparés par MM. Kämmerer et Carius, se comportent comme les anhydrides mixtes d'un acide sulfoconjugué des acides acétique ou benzoïque, plutôt que comme les anhydrides mixtes proprement dits de l'acide sulfurique et des acides acétique ou benzoïque.

Parmi les composés qui se rapprochent de ceux dont nous venons de parler, on connaît encore l'acide acétopyrophosphoreux que M. Menschutkine (2) a préparé en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide phosphoreux, et en décomposant par l'eau le produit de la réaction. Ici encore l'anhydride lui-même n'est pas connu.

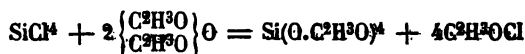
M. Schützenberger (3) a également signalé diverses circonstances dans lesquelles il peut se produire des combinaisons analogues.

Nous avons réussi à obtenir et à isoler un véritable anhydride mixte silico-acétique. Ce corps s'obtient d'une manière très-facile en faisant réagir le chlorure de silicium sur l'acide acétique ou sur l'anhydride acétique.

La réaction est exprimée, dans l'un ou l'autre cas, par l'une des deux équations suivantes :



et



Dans le premier cas, le chlore du chlorure de silicium se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; dans le second, à l'état de chlorure d'acétyle. Nous avons constaté la formation de ce dernier composé.

La meilleure manière de préparer le nouvel anhydride mixte consiste à employer un mélange d'acide acétique monohydraté et d'anhydride acétique; on y ajoute un peu moins que la quantité correspondante de chlorure de silicium, et l'on chauffe le tout dans un ballon

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxii, p. 153 (1864).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 122 et 241 (1864).

(3) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1863.

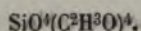
(4) H = 1; O = 16; C = 12; Si = 28; Cl = 35,5.

surmonté d'un appareil destiné à faire retomber dans le ballon les vapeurs condensées. On fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Quand le dégagement s'est arrêté, on laisse refroidir et l'on obtient par le refroidissement, quelquefois immédiatement, quelquefois après un certain temps, une belle cristallisation d'anhydride mixte. On décante l'excès d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther desséché à l'aide du sodium. Il suffit ensuite de faire passer un courant d'air sec sur le produit pour l'obtenir pur.

Ainsi préparé, l'anhydride silico-acétique se présente en cristaux et en masses cristallines d'un beau blanc. C'est le premier composé organique cristallisé du silicium que l'on ait obtenu jusqu'ici. Il n'a pas encore été possible d'en déterminer la forme; cependant quelques cristaux ont montré un prisme quadrangulaire surmonté d'un octaèdre aigu placé sur les angles du prisme, et pouvant appartenir au type quadratique. Ils sont extrêmement avides d'eau, et lorsqu'on laisse tomber une goutte de ce liquide sur une petite quantité d'anhydride, on entend un bruit pareil à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se sépare de la silice gélatineuse, en même temps qu'il se forme de l'acide acétique.

Le corps cristallisé ne peut pas être distillé sous la pression ordinaire; vers 160 ou 170°, il se décompose en laissant de la silice boursoufflée et en donnant de l'acide acétique anhydre. Mais en réduisant la pression jusqu'à 5 ou 6 millimètres de mercure, on peut facilement le faire passer à la distillation sans décomposition. On l'obtient ainsi en belles masses blanches cristallines, qui fondent vers 140°. Dans la distillation, nous avons observé que le thermomètre est resté stationnaire pendant presque tout le temps à 148°.

Le produit distillé, comme celui qui avait été simplement lavé à l'éther, ont donné à l'analyse, pour le silicium, le carbone et l'hydrogène, des nombres qui s'accordent avec la formule :



On a trouvé :

I. Matière employée, 0,6905; acide carbonique, 0,9135; eau, 0,2665.

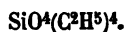
II. Matière, 0,209; silice, 0,049.

III. Matière, 0,7717; silice, 0,1823.

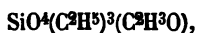
Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie ($\text{SiC}^2\text{H}^3\text{O}^3$).
C	36,06	"	"	36,36
H	4,29	"	"	4,54
Si	"	10,93	11,03	10,61

On voit que cet anhydride mixte correspond exactement à l'éther silicique d'Ebelmen, et qu'il peut être considéré comme en dérivant par la substitution de O à H² dans chacun des quatre groupes éthyle de



Dans un précédent travail, fait en commun avec M. Crafts (1), l'un de nous a déjà fait connaître un dérivé éthylique de notre anhydride ; c'est la silico-acétine éthylique



obtenue en chauffant l'éther silicique avec l'acide acétique anhydre.

L'anhydride silico-acétique est décomposé par l'alcool avec formation d'acétate d'éthyle. Il reste de la silice gélatineuse. Avec l'éther, il se dissout simplement et cristallise par le refroidissement. Lorsque l'on chauffe fortement, on trouve dans le tube de l'anhydride acétique provenant de la décomposition du produit, et l'on ne peut constater la formation d'acétate ou de silicate d'éthyle. Avec l'ammoniaque sèche, on obtient de l'acétamide et de la silice hydratée.

En employant, pour la préparation de l'anhydride, de l'acide acétique non entièrement privé d'eau, nous avons obtenu une masse gélatineuse renfermant peut-être des anhydrides mixtes correspondant aux acides polysiliciques.

En chauffant légèrement un mélange de trichlorure de phosphore et d'acide acétique anhydre, on voit se former une poudre blanche qui, séparée du liquide, renferme les éléments de l'acide phosphoreux et de l'acide acétique, mais qui contient encore du chlore. Si l'on cherche à compléter la réaction, en élevant la température, on voit la masse blanche brunir et devenir pâteuse.

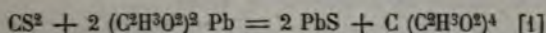
Le chlorure de titane réagit vivement sur l'acide acétique anhydre et fournit un produit solide dont nous n'avons pas encore étudié les propriétés.

Nous ajouterons ici qu'il nous semble que l'existence de l'anhydride silico-acétique donne la clef d'une réaction trouvée récemment par M. J. Broughton (2). Ce chimiste a donné une nouvelle méthode de préparation de l'acide acétique anhydre, qui consiste à chauffer ensemble du sulfure de carbone et de l'acétate de plomb sec à 165°.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 5 (1866).

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2^e sér., t. iii, p. 21. — *Bulletin de la Société chimique*, 2^e sér., t. iv, p. 212 (1865).

Nous supposons qu'il se produit dans cette réaction un anhydride mixte, acétique et orthocarbonique, correspondant à l'éther orthocarbonique de M. Basset.



Ce dernier corps se décomposerait à la température de la réaction en donnant naissance à de l'anhydride carbonique et à de l'anhydride acétique, de même que l'anhydride silico-acétique se dédouble en silice et acide acétique anhydre.

Action de la chaleur sur les homologues de la benzine,
par M. BERTHELOT.

Ayant entrepris l'étude de la formation des carbures d'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, par condensations ou par actions réciproques, j'ai dû me préoccuper d'abord de l'action que cette même chaleur exerce sur chaque carbure envisagé isolément. En effet, les conditions de la formation d'un corps composé sont presque toujours très voisines des conditions les plus prochaines de sa décomposition : relation générale sur laquelle j'ai souvent appelé l'attention (2). Le moment où les corps commencent à se décomposer est parfois celui où ils réagissent le plus facilement sur les autres corps mis en leur présence, et contractent de nouvelles combinaisons. De là l'intérêt qui s'attache à l'étude des conditions de la décomposition des corps. Il est, d'ailleurs, évident que, pour entreprendre la formation d'un composé, il faut connaître les circonstances capables de le détruire. Une telle connaissance est d'autant plus nécessaire que la formation du composé peut souvent être effectuée dans ces circonstances elles-mêmes, en modifiant les proportions relatives des corps et la durée des réactions, comme il résulte des considérations que je viens de développer, et comme je l'ai montré spécialement pour l'acétylène et pour diverses autres substances.

Par suite de ces idées et de ces recherches expérimentales, j'ai été conduit à examiner l'action de la chaleur rouge sur un grand nombre de carbures d'hydrogène. J'ai déjà exposé mes travaux relatifs : 1° à

(1) S = 32, Pb = 208.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. xxxviii, p. 73 (1853) : Formation des alcalis éthyliques au moyen de l'alcool et du chlorhydrate d'ammoniaque. — Voir surtout, même recueil, t. xlii, p. 394 (1855) : Synthèse de l'alcool au moyen de l'acide sulfurique et du gaz oléfiant, etc., etc.

la décomposition du formène (1) et de ses homologues (2), C^3H^{2n+2} ; 2° à celle de l'éthylène (3) et de ses homologues (4), C^2H^{2n} . J'ai également publié dans ce recueil (*Bulletin*, t. VI, p. 274) mes recherches sur la décomposition de la benzine (5), $C^{12}H^6$.

Je me propose aujourd'hui de parler de la décomposition des homologues de ce dernier carbure, c'est-à-dire du toluène, $C^{14}H^8$, du xylène, $C^{16}H^{10}$, et du cumolène, $C^{18}H^{12}$.

I. — TOLUÈNE, $C^{14}H^8$.

Le toluène est le plus simple des homologues de la benzine; il est fourni aujourd'hui au commerce, par M. Coupier, en grande quantité et dans un état de pureté presque absolue.

Ce fabricant distingué a bien voulu faire préparer une dizaine de litres de toluène, à mon intention, avec des soins tout particuliers. J'ai vérifié la pureté singulière du produit, non-seulement par la fixité de son point d'ébullition, mais aussi par l'absence absolue de benzine mélangée: cette absence peut être constatée en isolant les premiers produits volatils, par deux séries de distillations fractionnées, puis en transformant ces produits en composé nitré d'abord, en alcali finalement. Cet alcali, traité par le chlorure de chaux, n'a pas fourni le plus léger indice de la coloration violette caractéristique de l'aniline. Le toluène employé était donc exempt de benzine, circonstance importante pour le succès des expériences que je vais décrire.

J'ai fait passer au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, au moyen d'un feu de charbon, la vapeur de 500 à 600 grammes de toluène; le tube était long de 35 centimètres, et la vapeur se dégageait avec une vitesse correspondante à la vaporisation d'un gramme de matière environ par minute.

On condensait les produits dans une allonge, suivie d'un réceptacle refroidi, et on recueillait de temps en temps les gaz dégagés.

Le liquide condensé, d'aspect goudronneux, a été introduit dans une corne tubulée, munie d'un thermomètre, et j'ai procédé à la distilla-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 451 (1866).

(2) Même recueil, p. 435, 443, 444 et 453.

(3) Même recueil, p. 434, 442 et 452.

(4) Même recueil, p. 443, 444 et 453.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 453.

tion. Je crois devoir décrire cette dernière avec détails pour indiquer la marche que j'ai coutume de suivre dans ce genre d'opérations.

1. — *Première série de rectifications.*

Dans une première rectification, j'ai séparé :

- 1° Un liquide volatil jusque vers 105°;
- 2° Un liquide volatil de 105 à 120°;
- 3° Un liquide volatil de 120 à 160°;
- 4° Un liquide volatil de 160 à 210°;
- 5° Un liquide volatil de 210 à 260°;
- 6° Un produit volatil de 260 à 310°, mélange de cristaux et de liquide; ce dernier était très-prédominant;
- 7° Un produit volatil de 310 à 360°, mélange de cristaux et de liquide;
- 8° Une matière demi-molle qui passe d'abord au-dessus de 360°;
- 9° Ensuite viennent des carbures cireux, analogues au benzérythrène (1), mais d'un rouge plus foncé; ils distillent jusque vers le rouge sombre.

10° Il reste dans la cornue une masse boursofflée, demi-fondue et demi-charbonneuse, qui n'offre pas la liquidité régulière et la fusion franche du bitumène (2), dérivé final de la benzine.

Tels sont les produits fournis par une première rectification. Je les ai soumis à une seconde série de distillations. C'est seulement dans cette seconde série que les produits définis commencent à manifester leurs caractères véritables, leur point d'ébullition, etc. Dans la première série, la complexité du mélange dissimulait presque complètement les propriétés individuelles de chacun des composés. Cette circonstance est d'ailleurs commune à toutes les rectifications de ce genre; il faut deux séries de distillations, souvent même trois séries, pour faire apparaître les propriétés véritables des principes définis. Voici en effet les résultats de la seconde série de rectifications, appliquée aux produits pyrogénés du toluène.

2. — *Seconde série de rectifications.*

1° *Benzine*. — Le premier produit de la première série (recueilli jusqu'à 105°) a distillé cette fois en majeure partie entre 80 et 87°; il

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. 12, p. 452 (1866).

(2) Même recueil, p. 459.

est resté dans la cornue un peu de liquide qu'on a réuni au deuxième produit de la première série. Le produit volatil entre 80 et 87°, soumis à une troisième rectification, distille presque entièrement vers 80°.

C'est de la *benzine*, comme je l'ai vérifié par l'étude de ses divers caractères (1), et spécialement en examinant l'action du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide sulfurique, enfin celle de l'acide nitrique, suivie de la transformation de la nitro-benzine en aniline, etc.

La proportion de la benzine dans les produits pyrogénés du toluène peut être évaluée à 12 % dans mon expérience.

2^o, 3^o et 4^o *Toluène*. — Le second produit de la première série (105-120°) commence à bouillir vers 87°. Il fournit d'abord un peu de benzine; puis le point d'ébullition monte et le produit principal passe de 105 à 110°, sans que le point d'ébullition s'élève au-delà.

C'est du *toluène*, comme on peut le vérifier d'après son point d'ébullition, son odeur, l'action négative de l'acide sulfurique concentré, l'action du chlore (2), de l'iode (négative), celle de l'acide nitrique, et surtout l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, laquelle donne naissance à de l'acide benzoïque caractéristique. — La présence du toluène, dans le cas qui nous occupe, a d'ailleurs à peine besoin d'être démontrée, puisqu'elle répond à une portion du carbure primitif, échappée à la décomposition.

Le troisième produit de la première série (120-160°), distillé séparément, passe entièrement de 105 à 110°. C'est encore du *toluène* presque pur, dont le point d'ébullition avait été surélevé d'abord par la présence des produits moins volatils.

Le quatrième produit de la première série (160-210°) consiste encore presque entièrement en *toluène*: il se volatilise la seconde fois au-dessous de 114°, à l'exception d'un très-léger résidu, formé surtout par de la naphthaline.

Le toluène total, isolé dans la suite des rectifications, forme près de la moitié du produit pyrogéné brut, obtenu tout d'abord.

Aucun carbure, de volatilité intermédiaire entre le toluène et la naphthaline, ne se manifeste dans ces distillations, en proportion appréciable (3): circonstance fort importante, sur laquelle j'appelle l'attention et sur laquelle je reviendrai tout à l'heure.

Mais poursuivons la description de la seconde série de rectifications.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. vi, p. 289 (1866).

(2) A froid, le chlore gazeux en excès donne naissance avec le toluène à un chlorure cristallisé, analogue au chlorure de benzine de Mitscherlich.

(3) Sauf peut-être un peu d'hydrure de naphthaline, liquide et volatil vers 200°.

5^e et 6^e *Naphtaline*. — Le cinquième produit de la première série (210-260°), distillé séparément, fournit d'abord un peu de toluène (dont une troisième rectification démontre les vrais caractères), puis de la *naphtaline* qui passe entre 200 et 230°; ensuite vient un produit liquide, entre 230 et 260°. Le résidu final est insignifiant.

La *naphtaline* a été purifiée par compression, puis par cristallisation dans l'alcool. On a vérifié sa forme cristalline, son odeur, son point d'ébullition (218°), son point de fusion (79°), enfin la formation du composé caractéristique qu'elle forme avec l'acide picrique (1).

Le poids total de la *naphtaline* obtenue aux dépens du toluène, dans la distillation du 5^e produit et de ceux qui vont suivre, est plus faible que celui de la benzine; il en représente près de la moitié, autant que l'on peut en juger dans des séparations de cette nature.

Le sixième produit de la première série (260-310) a été séparé par décantation et filtration en une partie liquide, principale, et un corps cristallisé, accessoire.

Les cristaux sont formés de *naphtaline* à peu près pure.

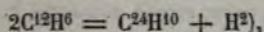
6^e bis. *Benzyle et isomère (?)*. — Quant au liquide, il a été réuni avec le liquide analogue volatil entre 230° et 260°, et extrait du cinquième produit de la première série.

J'ai rectifié le tout.

Ce liquide a commencé à bouillir vers 230°. Entre 230° et 260°, passe une matière cristalline imprégnée d'un peu de liquide; c'est encore de la *naphtaline*, que l'on a purifiée et réunie à la *naphtaline* extraite des parties plus volatiles.

Entre 260° et 310°, il passe ensuite un liquide qui se prend par refroidissement en une masse cristalline, imprégnée de liquide. Les cristaux, d'apparence grenue, ont été égouttés, puis pressés, et soumis à une distillation fractionnée. Il a passé d'abord un peu de *naphtaline*; mais le produit principal a distillé entre 270° et 280°.

C'est un carbure cristallisé, analogue au phényle, et qui ne forme pas non plus de composé spécifique, lorsqu'on le dissout dans une solution alcoolique d'acide picrique. Il est plus fusible que la *naphtaline* et même que le phényle. D'après les caractères de ce carbure, son origine et l'analogie du toluène avec la benzine (laquelle fournit du phényle sous l'influence de la chaleur,



je regarde le carbure cristallisé volatil vers 280°, que je viens de si-

(1) *Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. VII, p. 33 (1867).*

gnaler, comme du benzyle ou plutôt du dibenzyle, $C^{26}H^{14}$, dérivé par déshydrogénation du toluène :



on sait que le dibenzyle peut être également obtenu par l'action du sodium sur le toluène bromé ou chloré (1).

La proportion de ce carbure est peu considérable.

Quant au liquide qui l'accompagne, lequel est plus abondant que lui et possède à peu près la même volatilité, c'est peut-être le carbure liquide, isomère du benzyle et signalé dans ces derniers temps par M. Fittig, sous le nom de *tolyle* ou plutôt *décolyle* (2).

7° et 8° *Anthracène*. — Le septième et le huitième produit volatils de la première série (310°-360°, et après 360°) ont été séparés par filtration en une partie liquide et une partie cristalline. Cette dernière, exprimée et purifiée par des cristallisations alcooliques, a été trouvée identique avec l'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$.

J'ai vérifié l'aspect de l'*anthracène*, sa cristallisation, son odeur, sa presque insolubilité dans l'alcool froid, son point de fusion situé vers 210°. Enfin, j'ai formé avec l'*anthracène* et l'acide picrique le beau composé rubis qui caractérise ce carbure d'hydrogène (3).

9° *Chrysène*, *benzérythrène*. — Les derniers produits volatils ont formé, avec l'acide picrique, les composés caractéristiques du *chrysène* et du *benzérythrène* (4). Mais ces carbures étaient probablement mélangés avec des corps analogues, que l'on ne peut pas isoler ou caractériser dans l'état présent de nos connaissances.

Tels sont les résultats de l'analyse par distillation du liquide pyrogéné formé par le toluène.

J'ai également examiné les gaz. Je les ai traités d'abord par l'acide nitrique fumant, afin d'éliminer la vapeur de benzine et conformément à la méthode exposée dans ce recueil (t. VI, p. 278); puis j'ai procédé à l'analyse. A l'exception d'une trace d'acétylène, les gaz ne renfermaient aucun carbure absorbable par le brome, ce qui exclut tous les carbures, à l'exception des carbures forméniques



(1) Cannizzaro et Rossi : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 230 (1862). — Fittig et Stelling, même recueil, t. CXXXVII, p. 257 (1866).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 178 (1866). — Linnprich, même recueil, t. CXXXIX, p. 323 (1866).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 34.

(4) Même recueil, p. 35 et 36.

En réalité, ces gaz consistaient en hydrogène, mêlé avec une petite quantité de formène.

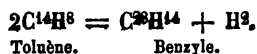
Enfin, le tube de porcelaine renfermait une quantité notable de charbon, comme il arrive dans toutes les réactions de ce genre.

En résumé, voici la liste des carbures pyrogénés, dérivés du toluène, et qui constituent la presque totalité de ces carbures, au moins pour la portion volatile jusque vers 360° :

1. Benzine, $C^{12}H^4$;
2. Toluène inaltéré, $C^{14}H^8$;
3. Naphtaline, $C^{20}H^{12}$;
4. Benzyle et isomère (?), $C^{28}H^{14}$;
5. Anthracène, $C^{26}H^{14}$;
6. Chrysène, Benzérythène, etc.

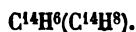
Tels sont les faits; cherchons maintenant quelles relations existent entre ces divers carbures et le toluène qui les a engendrés.

1° Le carbure qui se rattache au toluène par la relation la plus directe est sans contredit le benzyle, $C^{28}H^{14}$, puisque le benzyle dérive du toluène par simple élimination d'hydrogène :



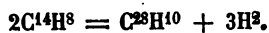
C'est la même relation qui existe entre le phényle et la benzine, relation à la fois de formule et de fait.

Le benzyle peut être représenté soit par la formule $(C^{14}H^7)^2$, soit par la formule

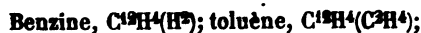


Je préfère cette dernière, qui indique la substitution du toluène, $C^{14}H^8$, à son volume d'hydrogène, H^2 , dans une autre molécule de ce même toluène, $C^{14}H^8(H^2)$, conformément à la notation que j'ai adoptée depuis quelque temps.

2° L'anthracène, $C^{26}H^{10}$, présente une relation non moins directe, à l'égard du toluène. En effet, l'anthracène dérive également du toluène par condensation et perte d'hydrogène,



Si l'on remarque que le toluène dérive de la benzine par substitution forménique, ce que j'exprime de la manière suivante :



il sera facile de reconnaître que l'anthracène résulte de l'association

du résidu benzénique, $C^{12}H^4$, avec le résidu forménique, C^2H ; il répond donc à la formule rationnelle :

$$[C^{12}H^4(C^2H)]^2,$$

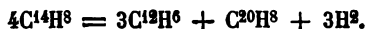
c'est-à-dire

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)].$$

La nécessité d'un résidu forménique pour constituer l'anthracène explique pourquoi ce carbure ne prend pas naissance dans la décomposition de la benzine pure, comme je l'ai fait observer ailleurs (1).

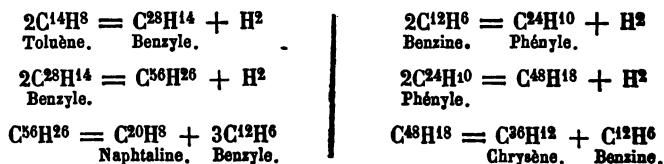
3° La formation de la benzine aux dépens du toluène est conforme aux analogies générales en vertu desquelles un corps, détruit par la chaleur ou par l'oxydation, fournit ses homologues inférieurs. Mais, en général, cette formation n'a pas été représentée jusqu'ici par des équations régulières. C'est ainsi que, dans le cas du toluène, il reste à expliquer ce que devient le résidu forménique, éliminé dans l'acte de ladite régénération de benzine. Or, je vais montrer que, dans mes expériences, ce résidu est représenté par la naphthaline.

4° En effet, la formation de la naphthaline aux dépens du toluène est corrélatrice de celle de la benzine, comme le montre l'équation suivante :



Les poids relatifs de benzine et de naphthaline, isolés dans mon expérience autant qu'on peut réussir à le faire, s'accordent avec cette équation.

La formation de la naphthaline aux dépens du toluène est susceptible d'une interprétation très-simple, si l'on admet que la décomposition du toluène s'opère par duplication successive des molécules et formation d'un carbure complexe qui se dédouble aussitôt en carbures plus simples et plus stables :

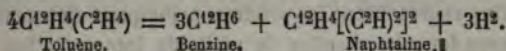


Pour comprendre ce qui se passe dans cette circonstance, il est essentiel de rappeler que la benzine, chauffée au rouge, ne m'a fourni aucune trace de naphthaline; tandis que tous ses homologues produisent de la naphthaline en quantité considérable. Cette circonstance est capi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 460 (1866).

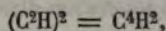
tale, car elle signale encore la nécessité d'un résidu forménique pour constituer la naphthaline.

Or, un tel résidu est clairement indiqué par l'équation précédente, dès que l'on met en évidence le formène qui concourt à constituer le toluène :

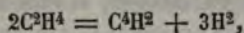


C'est donc le résidu C^2H , dont l'association avec le résidu de la benzine, C^{12}H^4 , concourt à former la naphthaline, aussi bien que l'anthracène, comme je l'ai montré tout à l'heure.

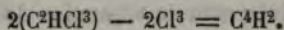
Il importe de remarquer que le résidu forménique, C^2H , qui intervient ici, est précisément le même qui, à l'état libre, se double pour constituer l'acétylène,



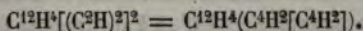
ainsi que je l'ai déjà établi en 1862 et 1864, par mes expériences sur la formation de l'acétylène, soit au moyen du formène décomposé par la chaleur



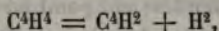
soit au moyen du chloroforme décomposé par le cuivre



La formule de la naphthaline peut donc être rattachée à l'acétylène,



Cette dernière relation est fort importante. En effet, l'acétylène dérive également de l'éthylène par élimination d'hydrogène



mais sans changement dans la condensation des carbures; on est donc conduit par les formules précédentes à essayer la synthèse de la naphthaline par la réaction directe de l'éthylène sur la benzine. Or, j'ai reconnu que cette synthèse réussit parfaitement (1), comme je l'établirai avec détails dans un autre mémoire.

Si l'on remarque encore la transformation directe de l'acétylène en benzine et la transformation de ce même acétylène en éthylène sous l'influence de l'hydrogène libre, il sera facile d'apercevoir le lien général qui existe entre la formation, pour ainsi dire universelle, de ces divers carbures pyrogénés : acétylène, éthylène, benzine, naphthaline.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 792 (1866).

Mais, dans les conditions ordinaires, ces divers carbures ne se produisent, en général, qu'en très-petite quantité et comme corps secondaires, ou même tertiaires, dérivés des produits principaux des réactions pyrogénées; tandis que dans les expériences que j'ai réalisées depuis un an, et dont j'expose une partie en ce moment, la benzine et la naphthaline représentent les produits principaux eux-mêmes. Aussi ces expériences fournissent-elles la véritable interprétation de l'origine de ces carbures, obtenus dans tant de circonstances, sans que l'on ait pu éclaircir jusqu'ici le mécanisme de leur formation.

On remarquera que les explications qui viennent d'être données ne font pas intervenir le carbone précipité dans le tube de porcelaine, aux dépens du toluène. Il résulte en effet de l'ensemble de mes expériences que le carbone n'intervient point en général, en vertu d'un phénomène d'addition ou de séparation directe, dans la formation des carbures pyrogénés.

La benzine par exemple, $C^{12}H^6$, fournit du phényle $C^{24}H^{10}$, et du chrysène $C^{36}H^{12}$, dérivés de deux et trois molécules de benzine, dont ils retiennent la totalité du carbone, et sans aucune séparation de cet élément.

J'ai pu également développer la formation des produits pyrogénés du toluène, sans faire intervenir la séparation du carbone.

L'acétylène fournit une preuve plus décisive encore. En effet, sa condensation par la chaleur donne naissance à la benzine $C^{12}H^6$, au styrolène $C^{16}H^8$, à la naphthaline $C^{20}H^{10}$, à l'anthracène $C^{28}H^{10}$, etc.; mais dans tous ces corps le carbone demeure multiple de 4, c'est-à-dire du nombre d'équivalents contenus dans l'acétylène générateur.

On sait que le carbone n'intervient point en général davantage par addition ou séparation directe, dans les réactions opérées par distillation sèche ou par voie humide. C'est là un fait très-singulier, surtout si on l'oppose à la séparation des autres éléments en nature, séparation si fréquente dans l'histoire des composés de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, du soufre et surtout dans celle des métaux. Je l'explique, en regardant le carbone comme représentant le terme extrême des condensations moléculaires successives que les composés organiques peuvent éprouver sous l'influence de la chaleur et des réactifs: résultat conforme à la formation des goudrons et des matières ulmiques, lesquelles précèdent immédiatement la mise à nu du carbone (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 475 (1866).

Mais revenons à l'étude de l'action de la chaleur sur les homologues de la benzine. Je me suis étendu avec un soin tout particulier sur la décomposition du toluène, afin de décrire les procédés que j'ai suivis pour isoler et caractériser les carbures formés dans cette décomposition. Je serai plus bref pour le xylène et le cumolène.

II. — XYLÈNE, $C^{16}H^{10}$.

Le xylène employé dans mes expériences a été extrait des huiles du goudron de houille et purifié par une suite méthodique de distillations et de traitements par l'acide sulfurique concentré et par les alcalis. Il a fallu sept séries de distillations méthodiques pour parvenir à un produit volatil vers 139° d'une manière à peu près fixe, c'est-à-dire à deux ou trois degrés près. Ce produit se dissolvait d'ailleurs sans résidu dans l'acide sulfurique de Nordhausen.

Je l'ai fait passer à travers un tube rouge, en observant les mêmes précautions signalées plus haut, à l'occasion du toluène. J'ai ensuite soumis le produit obtenu à des distillations systématiques. Sans entrer dans le détail des opérations, il suffira de dire que j'ai isolé et caractérisé les composés suivants :

1° La benzine, $C^{12}H^6$, en quantité notable.

2° Le toluène, $C^{14}H^8$, produit principal.

3° Le xylène, inaltéré, moins abondant.

4° Il était mêlé avec une petite quantité d'un carbure altérable par l'acide sulfurique et par l'iode, et transformable en polymère sous l'influence d'une température de 200° : c'est probablement du *styrolène*, $C^{16}H^8$. Mais la proportion de ce carbure était trop petite pour en permettre l'étude approfondie.

5° La naphthaline, $C^{20}H^{12}$, en quantité considérable.

Entre la naphthaline et le xylène, on ne rencontre aucun produit en proportion notable.

6° Des carbures liquides, volatils entre 250 et 320° .

7° L'anthracène, $C^{28}H^{18}$, en abondance, et probablement ses homologues supérieurs, moins volatils et plus fusibles.

8° Des carbures orangés, résineux et bitumineux, analogues au chrysène, au benzérythrène et aux dérivés ultimes de la benzine.

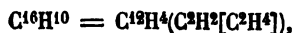
La formation de ces divers carbures peut être interprétée d'une manière analogue à celle des dérivés du toluène, à cela près que la formation des homologues et de leurs dérivés devient prépondérante sur

la formation des corps dérivés par simple déshydrogénation. Celle-ci est probablement représentée par les liquides volatils vers 300°, dont la proportion est tout à fait secondaire.

Le styrolène répondrait également en apparence à une déshydrogénation simple



mais en réalité le phénomène est plus compliqué, parce que le xylène dérive de l'union du résidu de la benzine avec deux résidus forméniques,

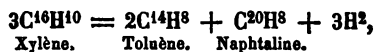


tandis que le styrolène dérive de l'union du même résidu de la benzine avec l'éthylène,



comme je l'ai démontré par synthèse directe. Il faut donc admettre que sous l'influence de la chaleur les deux résidus forméniques du xylène se sont soudés pour constituer l'éthylène nécessaire à la formation du styrolène. Une telle réaction se produit d'ailleurs aux dépens du formène naissant dans un grand nombre de métamorphoses pyrogénées (1).

Au contraire, le toluène et la naphthaline sont très-abondants. Leur formation me paraît être corrélative et représentée par l'équation suivante :



analogue à celle qui représente la décomposition du toluène lui-même. On comprend par cette équation pourquoi la naphthaline est plus abondante dans la décomposition du xylène que dans celle du toluène. En effet, 4 molécules de toluène concourent à former une seule molécule de naphthaline, tandis que 3 molécules de xylène suffisent à la même production.

La naphthaline dérive ici, comme précédemment, de l'union d'un résidu de benzine C^{12}H^4 avec quatre résidus forméniques C^2H :

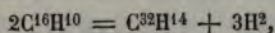


Cependant le toluène formé aux dépens du xylène n'est pas absolument stable, dans les conditions de l'expérience, puisqu'il éprouve une décomposition partielle, à l'état de pureté et dans ces mêmes condi-

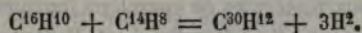
(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 290 (1864).

tions, ainsi qu'il a été dit précédemment. Les produits de cette décomposition secondaire sont d'une part de la benzine, que l'on retrouve en effet, et de la naphthaline, laquelle vient s'ajouter à celle qui dérive directement du xylène; et d'autre part de l'anthracène, formé par dés-hydrogénation du toluène et qu'on observe réellement comme formé aux dépens du xylène.

Peut être d'ailleurs l'anthracène obtenu dans cette circonstance est-il mélangé avec des homologues plus élevés, tels que $C^{32}H^{14}$, correspondant au xylène,



et $C^{30}H^{12}$ (paranaphthaline), correspondant au xylène et au toluène simultanément :



En effet, l'anthracène qui dérive du xylène n'est pas pur; mais il offre les caractères d'un mélange de carbures cristallisables, analogues à ceux qui existent dans le goudron de houille (1).

III. — CUMOLÈNE, $C^{18}H^{12}$.

Le cumolène employé a été extrait des huiles de goudron de houille et purifié par des traitements sulfuriques et par une suite méthodique de sept distillations fractionnées. Il bouillait entre 160° et 165° ; il se dissolvait sans résidu dans l'acide sulfurique fumant et il formait avec le potassium le cumolénure caractéristique (2).

Dirigé à travers un tube rouge, le cumolène se détruit plus complètement encore que le xylène. Il a fourni :

- 1° De la benzine, $C^{12}H^6$, en petite quantité;
- 2° Du toluène, $C^{14}H^8$, fort abondant;
- 3° Du xylène, $C^{16}H^{10}$, en proportion à peu près égale au toluène;
- 4° Du cumolène inaltéré, $C^{18}H^{12}$, peu abondant;
- 5° De la naphthaline, $C^{20}H^8$, en grande quantité (3);
- 6° Des carbures liquides, volatils de 250° à 320° ;
- 7° De l'anthracène, $C^{28}H^{10}$ et ses analogues;
- 8° Du chrysène, du benzérythrène et des carbures analogues aux derniers dérivés de la benzine et du toluène.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 46 (1867).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 110 (1867).

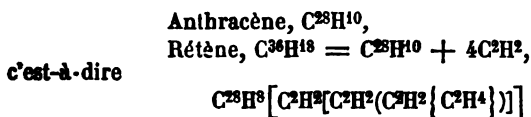
(3) Cette naphthaline est mélangée avec un peu d'hydrure de naphthaline, liquide et volatil vers 200° .

Action de la chaleur sur le rétène, par M. BERTHELOT.

Le rétène est un beau carbure cristallisé qui se sépare dans les huiles lourdes du goudron de sapin. Il répond à la formule $C^{36}H^{18}$, établie par MM. Fritzsche et Anderson. L'aspect de ce corps est semblable à celui de la naphthaline ; mais il s'en distingue aisément parce qu'il est inodore, bien moins soluble dans l'alcool, et fusible à 95° . Son point d'ébullition est très-supérieur à celui du mercure, et je l'évalue comme un peu plus élevé que 400° . Cependant le rétène distille sans décomposition. Enfin, il forme avec l'acide picrique un composé défini et cristallisé, analogue aux picrates de naphthaline et d'anthracène, découvert comme ceux-ci par M. Fritzsche.

Ce qui m'a fait attacher quelque importance à l'étude du rétène, c'est la relation qui existe entre sa formule et celle de l'anthracène.

Le rétène, en effet, représente le quatrième homologue supérieur de l'anthracène :



Diverses analogies (1) concourent à rendre cette constitution probable (2).

Cette relation m'a engagé à étudier l'action de la chaleur sur le rétène, homologue de l'anthracène, au même titre que j'avais étudié l'action de la chaleur sur les homologues de la benzène.

J'ai dirigé la vapeur du rétène, mélangé d'hydrogène, à travers un tube rouge.

Dans ces conditions, le rétène se comporte comme un corps moins stable que les carbures pyrogénés ordinaires : il se détruit, avec formation d'une grande quantité d'anthracène à peu près pur, de charbon, et d'une trace d'acétylène, mélangé avec divers carbures gazeux, dont l'un est absorbable par l'acide sulfurique monohydraté, à la façon du propylène ou du butylène.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 48 (1867).

(2) Le rétène pourrait être encore dérivé de 2 molécules éthyliques soudées à l'anthracène :



ou bien d'une molécule butylique :



Mais je supprime, pour simplifier, la discussion de ces hypothèses.

Cette formation d'anthracène s'explique aisément, si l'on compare les formules des deux carbures, lesquelles, comme je viens de le dire, diffèrent par $4C^2H^2$.



L'anthracène apparaît libre, tandis que les quatre résidus forméniques se soudent en partie, pour constituer des carbures plus compliqués.

La formation de l'anthracène, dans cette circonstance, prouve tout d'abord que le rétène ne dérive pas uniquement de la benzine, comme sa formule aurait pu le faire supposer; en effet, cette formule est triple de celle de la benzine



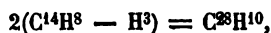
Au contraire le rétène doit dériver à la fois de la benzine et d'un carbure, tel que l'éthylène ou le formène, capable de fournir comme résidu l'acétylène nécessaire à la constitution de l'anthracène :



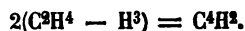
Bref, ce résultat confirme l'opinion qui regarde le rétène comme un dérivé, et spécialement un homologue de l'anthracène. Je pense que le rétène pourra être obtenu soit par la fixation méthodique de 4 molécules forméniques sur l'anthracène, conformément aux procédés employés par M. Fittig à l'égard de la benzine (1), soit par l'élimination de 3 équivalents d'hydrogène aux dépens du cumolène,



Dans ce dernier cas, le rétène dériverait du cumolène, de la même manière que l'anthracène dérive du toluène,



et l'acétylène lui-même du formène,



Cependant les essais que j'ai faits pour obtenir le rétène au moyen du cumolène n'ont pas fourni de résultat jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, l'anthracène paraît être, au même titre que la benzine, le générateur d'une série de carbures homologues. Je rappellerai encore que les premiers termes de cette série, c'est-à-dire le méthyl-

(1) Ou bien par la fixation sur l'anthracène d'une molécule d'hydrure de butylène, C^8H^{10} , ou de 2 molécules d'hydrure d'éthylène, C^4H^6 , etc.

anthracène et ses homologues, me semblent exister réellement parmi les carbures solides qui cristallisent après la naphthaline dans les huiles lourdes du goudron de houille (1).

Sur les dérivés chlorés du xylène, par MM. Ch. LAUTH
et E. GRIMAUD.

Nous avons fait connaître, il y a quelque temps, la facile transformation du toluène en chlorure de benzyle par l'action du chlore sur les vapeurs de l'hydrocarbure. Ce procédé paraissant général, nous l'avons appliqué à l'homologue supérieur du toluène, le xylène ou diméthylphényle,



Le xylène qui a servi à ces recherches et que nous devons à l'obligeance de M. Coupier était parfaitement pur; il distillait jusqu'à la dernière goutte entre 137° et 139°.

Xylène monochloré, $\text{C}^8\text{H}^9\text{Cl}$. — En dirigeant pendant quelques heures un courant de chlore dans la vapeur de xylène, on observe un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et on obtient un produit chloré, irritant vivement les yeux, qui a été soumis à un grand nombre de distillations fractionnées. Le liquide recueilli entre 190° et 195° a été analysé et a donné des nombres qui s'accordent avec la composition d'un dérivé monochloré.

0^{gr},429 de matière ont donné 1^{gr},076 d'acide carbonique et 0^{gr},245 d'eau.

	Trouvé.	Calculé $\text{C}^8\text{H}^9\text{Cl}$.
C	68,39	68,32
H	6,32	6,40
Cl		25,28
		100,00

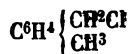
Ce composé distille entre 190° et 195° avec point d'arrêt à 192°. Cependant les portions recueillies entre 195° et 200° en renferment une notable quantité. Il est limpide, incolore, irritant fortement les yeux. Il précipite déjà à froid l'azotate d'argent; maintenu en ébullition avec de l'acétate d'argent, il fournit du chlorure d'argent et un liquide d'une odeur agréable, analogue à celle de l'acétate de benzyle, et qui paraît être l'acétate de tolyle.

Chauffé pendant une heure avec une demi-molécule d'azotate de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 46 (1867).

(2) C = 12; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

plomb, et six ou sept fois son poids d'eau, il se transforme en un liquide doué d'une odeur rappelant celle de l'essence d'amandes amères et de l'essence de cannelle, se combinant au bisulfite de sodium, et distillant, après purification, à 200°. C'est évidemment l'aldéhyde tolylique, C^8H^8O , qui bout à 202°, suivant M. Cannizzaro. Ces réactions caractérisent le dérivé monochloré du xylène comme l'éther chlorhydrique de l'alcool tolylique, ce que rappelle la formule



Le chlore agit donc sur le xylène en vapeur comme sur le toluène en donnant naissance à l'éther chlorhydrique de l'alcool correspondant. Nous n'avons pas poursuivi l'étude des réactions du xylène monochloré, les principaux composés tolyliques ayant été décrits par M. Cannizzaro. Il sera plus intéressant d'appliquer cette réaction au cumène du goudron de houille ou triméthylphényle, l'alcool $C^9H^{12}O$ et ses dérivés étant encore inconnus. Nous nous proposons de faire cette étude.

Xylène bichloré, $C^8H^6Cl^2$. — Les portions du xylène chloré brut qui distillent entre 230° et 260° laissent déposer une matière solide, abondante surtout dans les produits qui passent à la température la plus élevée. A la fin de l'opération, il y a décomposition partielle, dégagement d'acide chlorhydrique et formation de charbon. Pour obtenir la matière solide, il est nécessaire de recueillir séparément les produits de 10° en 10°. Les liquides qui passent entre 230° et 240°, et entre 240° et 250°, doivent être placés dans un mélange réfrigérant, pour séparer les cristaux.

On purifie la matière solide par filtration et compression, et on obtient ainsi des paillettes blanches, d'une odeur forte et irritante. Lorsqu'on évapore lentement leur solution étherée, elles se déposent en très-beaux cristaux dont l'analyse indique un dérivé bichloré du xylène.

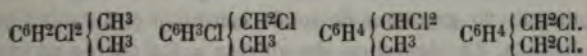
0^{gr},1625 de matière ont donné 0^{gr},325 d'acide carbonique, et 0^{gr},072 d'eau.

	Trouvé.	Théorie $C^8H^6Cl^2$.
C	54,45	54,85
H	4,95	4,57
Cl		40,58
		100,00

Le xylène bichloré cristallise en paillettes ou en lames rhombiques lorsqu'il se dépose rapidement d'une solution alcoolique. En le dissolvant dans une grande quantité d'éther ou dans un mélange

d'éther et d'alcool, et abandonnant la solution à une évaporation très-lente dans une fiole à long col, on obtient de magnifiques cristaux, transparents, assez volumineux. Il fond à 100° et se prend par le refroidissement en une masse radiée. Il distille entre 240° et 245° en se décomposant en grande partie.

Nous n'avons pas eu encore une assez grande quantité de ce corps à notre disposition pour en étudier les réactions et savoir par quelle formule il doit être représenté, la théorie faisant prévoir pour le xylène quatre dérivés bichlorés isomères (Kekulé).



Propriétés tinctoriales de l'alizarine, par M. Cam. KOEHLIN.

L'alizarine sublimée ne peut pas être considérée comme le principe colorant des teinturiers, parce la matière colorante de la garance qui a subi des sublimations ou la température de cette sublimation (280°) ne rend plus les nuances que la teinture attend et obtient de la garance ou de ses extraits. Bien que l'alizarine (convenablement redissoute ou imprégnée d'alcool) rende en teinture 170 fois autant que la garance, les rouges et les roses ne possèdent plus ce ton carminé et *sui generis* qui est propre aux garancés; ses couleurs ont du jaune en moins; elles sont devenues vineuses, violacées, imprimées aux mordants d'alumine. Cette altération, en revanche, est devenue favorable aux mordants ferrugineux qui forment des violets plus purs, plus bleutés.

Cette différence tiendrait-elle à une transformation du genre de celle de l'acide gallique en acide pyrogallique, ou ne consisterait-elle qu'en un élément jaune étranger incapable de suivre l'alizarine dans l'acte de sa sublimation? Cette hypothèse alors admettrait l'alizarine intacte, inaltérable par sublimation, uniquement isolée alors d'un complément encore indéterminé et indispensable à la teinture des rouges. Cela revient à dire que les couleurs obtenues par teinture avec la garance ou ses extraits non sublimés ou non surchauffés ne seraient pas produits exclusivement avec l'alizarine: et ici nous laissons de côté tout rôle de la purpurine, qui ne fait plus partie de nos rouges avivés, puisqu'elle ne résiste pas même aux savons bouillants.

D'après ces observations, la synthèse de l'alizarine, qui a été et qui est encore l'objet de tant de recherches, ne présenterait d'intérêt industriel qu'à la condition de résolutions du principe colorant complet.

La matière colorante cristallisée par voie humide et l'alizarine su-

blimée ont-elles la même composition et des propriétés tinctoriales identiques?

Ces recherches s'élaborent en ce moment entre les mains de notre collègue M. Schützenberger; en attendant, j'ai cru devoir signaler une observation pratique aussi grave pour la science pure et appliquée.

**Sur la composition comparée des fruits secs,
par M. Fausto SESTINI.**

J'ai évalué l'acidité des fruits secs au moyen d'une solution alcaline, qui contenait 20 grammes de soude caustique (1/2 équiv.) par litre d'eau distillée. La séparation du glucose a été opérée au moyen de la dialyse et l'essai saccharimétrique a été effectué avec la liqueur de Fehling.

J'ai séparé les dattes et les prunes des noyaux, et après les avoir pesées, j'ai expérimenté seulement sur la pulpe.

7 dattes pesaient	100 ^{gr.}	Noyaux	7 ^{gr.} ,3	Pulpe	92 ^{gr.} ,7
15 prunes sèches blanches	»	»	21 ^{gr.} ,2	»	78 ^{gr.} ,8
23 » noires	»	»	17 ^{gr.} ,2	»	82 ^{gr.} ,8

	Eau, p. 0/0.	Glucose anhydre, p. 0/0.	Solution de soude caustique saturée par 100 gr. de fruits. c. c.
Figues sèches communes	34,38	42,00	10,5
» à pièce	40,36	45,50	5,2
» de Marseille	32,67	48,35	5,3
Dattes (sans noyaux)	39,18	43,40	2,8
Raisin de Corinthe	34,64	53,97	36,3
Raisin sec (<i>Zibibbo</i>)	37,83	54,08	17,3
Poires sèches (1)	32,86	23,93	15,4
Prunes noires de Marseille (sans noyaux)	31,55	23,28	35,9
Prunes blanches sèches d'Italie (sans noyaux)	33,09	31,95	56,2

Sur diverses fibres textiles propres à confectionner la pâte à papier.

(Extrait d'une lettre de M. J. Nicklès.)

Les faits qui suivent sont destinés à compléter la communication de M. Tissandier sur la racine de Luzerne (*Bull. de la Soc. chim.*, num° de

(1) La faible quantité de glucose contenue dans les poires sèches, que j'ai trouvée à Forli (Romagne), tient à l'usage d'immerger les fruits dans l'eau bouillante avant de les dessécher: de cette manière on les obtient plus gélatineux qu'à l'ordinaire, et ils se conservent beaucoup mieux.

février 1867, p. 148). Ce n'est pas la première fois qu'on a songé à ces fibres pour la confection de la pâte à papier. Cette application a été faite il y a plus de dix ans à Nancy, par M. Ch. Peire, et elle serait peut-être couramment pratiquée si les moyens matériels n'avaient fait défaut à son auteur. En tout cas, la priorité lui est acquise sur ce point. En effet, ses recherches sur la racine de luzerne sont relatées dans le *Bulletin de la Société régionale d'acclimatation de Nancy* de l'année 1858, p. 269; le mémoire porte le titre : *Nouveaux emplois industriels et économiques de la luzerne*. « Ce n'est pas seulement de la pâte à papier que l'auteur prépare avec les racines de cette plante, mais encore de la filasse, de la ficelle, des cordages; enfin, une espèce de crin végétal propre à faire des matelas. »

Depuis lors, M. Peire a isolé aussi la fibre textile de la racine de réglisse en opérant sur les déchets qui se produisent si abondamment dans les hôpitaux; l'arête-bœuf et l'acacia lui en ont également donné. Avec l'écorce de l'orme, il prépare une fibre très-belle et très-consistante, et avec l'écorce du mûrier il a réalisé l'un des rêves d'Olivier de Serres, en isolant une fibre textile très-blanche qu'il appelle *ério-coton* à cause de l'aspect laineux qu'elle présente. (*Bullet. de la Soc. d'acclimat. de Nancy*, 1859, p. 303, et 1863, p. 18.)

Le procédé d'extraction que M. Peire emploie me semble plus économique que celui de M. Caminade. La soude caustique en est exclue, ce qui épargne au fabricant l'embarras de se débarrasser de cette abondance de résidus alcalins qui s'accumulent autour de l'usine, faute de pouvoir les écouler sur les champs ou dans les cours d'eau (1). Le même procédé se prête aussi au traitement d'autres plantes textiles telles que l'ortie, dont on a depuis longtemps isolé la fibre et la tige du houblon aussi riche que celle du chanvre. M. Peire a préparé avec la première une très-belle filasse que, à tort ou à raison, il appelle *urticine* et pour l'exploitation de laquelle il propose tout un système économique.

(1) Ajoutons cependant que cette difficulté n'en est plus une, maintenant que, grâce au procédé Porion (*Moniteur scientifique*, 1867), il est possible de régénérer indéfiniment la soude des liquides alcalins chargés de matières organiques tels que les eaux de vinasse, ainsi que les lessives provenant du traitement de la paille pour pâte à papier.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les fumées du phosphore, par M. WERNER SCHILD (1).

D'après les expériences de l'auteur, les fumées blanches qui entourent le phosphore, ainsi que la phosphorescence, sont dues uniquement à l'oxydation de la vapeur de phosphore. Lorsqu'on fait passer un courant rapide d'un gaz inerte sur du phosphore, à la température ordinaire, il y a assez de phosphore entraîné à l'état de vapeur, pour qu'on puisse le recueillir dans le sulfure de carbone. Si le gaz est complètement exempt d'oxygène, il ne se produit autour du phosphore ni fumées, ni lueurs.

Quand des fumées apparaissent, elles sont dues à de l'acide phosphorique en suspension, mélangé, dans certaines circonstances, à de l'acide phosphoreux et à du phosphore; cela dépend des quantités d'oxygène et de phosphore; dans un espace clos, les fumées paraissent d'autant plus abondantes que l'oxygène est plus dilaté. Les fumées se forment aussi bien dans l'oxygène sec que dans l'oxygène humide; la présence de l'eau n'est donc pas nécessaire. Le peroxyde d'hydrogène et l'azotite d'ammoniaque n'existent dans ces fumées que d'une manière accidentelle. La polarisation de l'oxygène est un phénomène qui n'accompagne pas nécessairement la production des fumées; cette polarisation ne peut avoir lieu qu'en présence de l'eau.

Sur la production du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone par l'oxydation lente des matières organiques, par M. SCHENBEIN (2).

Dans l'oxydation lente à l'air, sous l'influence de la lumière, de l'éther anhydre, des alcools méthylique, éthylique, amylique, il se forme toujours des quantités notables de peroxyde d'hydrogène; cette production est d'autant plus rapide que la lumière est plus intense et qu'on agit plus vivement le liquide au contact de l'air. En même temps ces

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcviii, p. 414 (1866), n° 15.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcviii, p. 257 (1866), n° 257.

liquides s'acidifient. Avec l'essence de térébenthine, il ne se forme du peroxyde que s'il y a de l'eau en présence. Les autres essences agissent comme l'essence de térébenthine, mais plus faiblement, sauf pourtant l'essence de genièvre qui agit plus énergiquement.

Pour retrouver le peroxyde d'hydrogène, l'auteur, outre les moyens déjà connus, en indique deux autres.

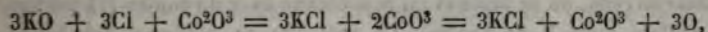
A 1 gramme du liquide à essayer, on ajoute une ou deux gouttes d'acétate de plomb, puis un peu d'empois ioduré et de l'acide acétique; le liquide se colore en bleu pour peu qu'il y ait des traces, même très-faibles, d'eau oxygénée.

On ajoute à un mélange d'un gramme environ de liqueur à essayer et d'un demi-gramme de teinture de gaïac (récemment préparée et renfermant environ 1 p. % de résine); quelques gouttes d'eau colorée par les globules du sang; on peut aussi employer la solution aqueuse de sang desséché; le mélange bleuit plus ou moins vite, suivant la présence d'une quantité plus ou moins grande d'eau oxygénée.

En même temps qu'il se produit de l'eau oxygénée dans ces oxydations lentes, il se forme aussi de l'ozone.

Sur un mode de préparation de l'oxygène, par M. CL. WINCKLER (1).

Le chlore, en agissant à froid sur le peroxyde de cobalt en solution, donne lieu à une production d'oxygène qui s'arrête lorsque tout le peroxyde de cobalt est décomposé; mais si l'on opère à chaud, le sesquioxyle de cobalt formé et qui se précipite, s'oxyde de nouveau et se redissout; on peut ainsi obtenir un dégagement continu d'oxygène tant que la liqueur reste alcaline. Cette production d'oxygène peut se représenter par les équations :



et l'on peut pour commencer la réaction employer une solution d'un sel de cobalt. L'auteur a fondé sur cette réaction un mode de préparation de l'oxygène en grand. Il fait passer un courant de chlore dans un ballon renfermant un lait de chaux additionné de quelques gouttes d'une solution de chlorure de cobalt; le dégagement d'oxygène a lieu proportionnellement à la rapidité du courant de chlore; il se produit une effervescence plus ou moins vive dans le ballon; vers la fin de la réaction, c'est-à-dire lorsque le lait de chaux a presque entièrement disparu pour donner du chlorure de calcium, l'oxygène est mélangé d'un

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcviii, p. 340 (1866), n° 14.

peu de chlore qu'il est facile de retenir par un flacon laveur. A la fin de l'opération le contenu du ballon ne renferme qu'une solution de chlorure de calcium et un dépôt d'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Ce mode de préparation n'est en définitive qu'un perfectionnement de celui indiqué par M. Fleitmann (Voyez *Bulletin de la Soc. chim.*, nouv. série, t. IV, p. 104), et qui consiste à traiter le chlorure de chaux par l'hydrate cobaltique.

Purification du graphite, par M. CL. WINKLER (1).

On mélange le graphite finement pulvérisé avec 1 à 2 parties égales de soude et de soufre, et l'on chauffe ce mélange dans un creuset jusqu'à ce que la flamme qui sort de ce dernier cesse d'être bleue, pour devenir jaune et très-petite. On lave ensuite le résidu à l'eau, par décantation, puis on le traite par HCl faible qui lui enlève tout le fer en dégageant de l'hydrogène sulfuré; le graphite ne contient plus alors qu'un peu de silice; il est très-lent à se déposer, et l'on peut obvier à cet inconvénient en le lavant avec une solution de sel ammoniac. Pour lui enlever la silice, il faut le faire bouillir avec un peu de soude, le laver, le sécher et le calciner.

**Nouveau mode de préparation de l'acide sulfureux,
par M. STOLBA (2).**

Les sulfates de fer, de cuivre, de plomb, calcinés avec du soufre, donnent un dégagement régulier d'acide sulfureux; en employant du sulfate ferreux, on a l'avantage d'employer une matière première peu dispendieuse et de produire en outre un sulfure de fer qui se prête très-bien à la préparation de l'hydrogène sulfuré. Pour cela on dessèche le sulfate ferreux, on le broie et on le mélange avec du soufre (12 parties de sulfate pour 5 de soufre). Ce mélange se conserve très-bien; chauffé dans un ballon il donne facilement un dégagement d'acide sulfureux; on élève peu à peu la température; à la fin de l'opération le mélange est tout à fait noir. Il est bon d'employer des tubes de dégagement très-larges, car il y a toujours un peu de soufre entraîné, qu'on peut, du reste, retenir par une colonne de coton ou d'amiante. Le résidu de sulfure de fer ne doit être exposé à l'air qu'après son complet refroidissement, si l'on veut l'employer pour préparer l'hydrogène sulfuré, car, à chaud, il est pyrophorique.

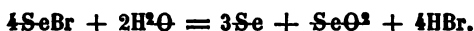
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 343 (1866), n° 14.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 54 (1866), n° 17.

Sur le bromure de sélénium, par M. B. SCHNEIDER (1).

Le bromure de sélénium n'est encore qu'imparfaitement connu, par les travaux de Serullas; l'auteur a repris son étude.

Le bromure SeBr se forme en ajoutant du brome à du sélénium dans les proportions indiquées par la formule; la combinaison se fait avec élévation de température, et il est bon de maintenir le sélénium sous une couche de sulfure de carbone. C'est un liquide visqueux, d'un rouge de sang très-foncé; sa densité est égale à 3,604 à 15°; son odeur est très-désagréable; il colore la peau en rouge. L'humidité le décompose en sélénium, acide sélénieux et acide bromhydrique,



Il se dissout dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'iodure d'éthyle; ce dernier le transforme peu à peu en iodure de sélénium et bromure d'éthyle. L'alcool absolu transforme le bromure de sélénium en bromide,



pour que cette décomposition soit complète, il faut ajouter du sulfure de carbone, sans quoi le sélénium mis en liberté forme une masse solide avec le bromure non décomposé.

Lorsque le bromure de sélénium renferme du bromide SeBr^4 , il donne un sublimé à 80°, ce qui n'a pas lieu lorsqu'il est pur. Soumis à la distillation, il donne d'abord du bromide, puis à 225° du bromure, et on obtient un résidu de sélénium.

Traité par le brome, le bromure de sélénium donne du bromide cristallisant facilement (inversement, ce dernier, traité par du sélénium, donne du bromure); lorsque le bromure retient du sulfure de carbone, le brome donne une poudre jaune qui paraît renfermer les éléments du bromide de sélénium et du sulfure de carbone.

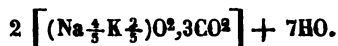
Sur le sesquicarbonate sodico-potassique, par M. STOLBA (2).

Lorsqu'on abandonne à elle-même, pendant plusieurs semaines, dans des vases à large surface, et pendant les chaleurs de l'été, une solution de carbonate double de soude et de potasse, il se forme sur les parois du vase des aiguilles soyeuses réunies en faisceaux ou en étoiles. Les

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVIII, p. 327.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 46 (1866), n° 17.

cristaux formés lentement dans le sein même de la solution forment des prismes rhomboïdaux droits ayant jusqu'à 3 cent. de longueur et 2 cent. de largeur. Lorsque le sel primitif est impur, les cristaux formés sur les parois sont accompagnés de sulfates et de chlorures alcalins; mais, abstraction faite de ces impuretés, le sel formé renferme



La proportion de sodium et de potassium est, d'ailleurs, variable.

Sur un nouveau terme d'oxydation du cuivre,
par M. SIEWERT (1).

On sait, d'après M. Winckler, que l'hyposulfite de soude dissout le chlorure cuivreux, mais cette solution ne présente pas la stabilité qu'il lui attribue; en effet, au bout de quelque temps, il se dépose du sulfure de cuivre. L'auteur a abandonné une semblable solution pendant huit jours, puis il l'a traitée par un grand excès d'ammoniaque après l'avoir filtrée. On obtient alors des cristaux rhomboïdaux d'un bleu foncé avec des reflets violets et un éclat vitreux. Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide; traité par l'eau bouillante, il abandonne de l'ammoniaque, dépose des flocons bruns et donne un miroir noir sur les parois du vase; la liqueur filtrée, traitée par la potasse, donne un précipité d'hydrate cuivreux; mais si, après le refroidissement de cette liqueur filtrée, on l'additionne d'ammoniaque, on donne de nouveau naissance aux cristaux bleus.

La liqueur primitive qui a fourni les cristaux bleus est incolore et renferme encore du cuivre; traitée par l'ammoniaque, elle peut fournir une nouvelle quantité de cristaux.

Le sel bleu se dissout à chaud dans l'ammoniaque en donnant une solution bleue. Avec l'acide chlorhydrique chaud on obtient une solution d'abord incolore, mais qui devient peu à peu jaune, rouge, brune, puis enfin noire en déposant du sulfure de cuivre. L'analyse de ce sel conduit à la formule empirique :

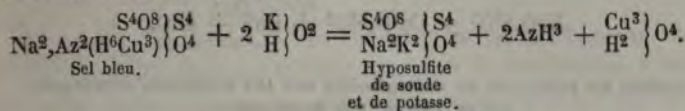


Pulvérisé et traité à chaud par la potasse étendue, il donne un précipité d'hydrate cuproso-cuprique

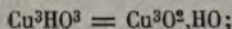


(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 363.

dans lequel on peut poser $\text{Cu}^3 = \text{H}^2$; l'auteur représente la formation de cet hydrate par l'équation :

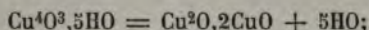


Cet hydrate, lorsqu'il est récemment préparé, est soluble dans HCl et s'en sépare de nouveau par une addition de potasse. Desséché dans le vide, il a pour composition :

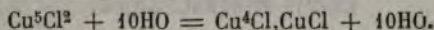


il ne se dissout plus à froid dans HCl, et à chaud il y a décomposition.

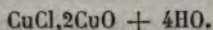
Une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de sodium, additionnée d'un excès d'ammoniaque, donne, au bout de 12 heures, une poudre d'un bleu clair renfermant, abstraction faite de 5 p. $\frac{0}{100}$ de sodium,



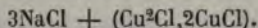
la liqueur filtrée fournit un nouveau dépôt par l'exposition à l'air, et ce second dépôt est un chlorure,



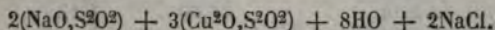
Le chlorure cuivrique en solution concentrée dissout à chaud le chlorure cuivreux, avec une coloration brune, et abandonne une partie de ce dernier par le refroidissement; la solution est favorisée par l'addition du chlorure de sodium. Cette solution, évaporée dans le vide, fournit une poudre verte,



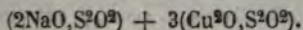
Si, au lieu d'évaporer la solution, on la traite par l'alcool et par l'éther, on obtient une liqueur brune qui renferme le cuivre, le chlore et le chlorure de sodium en des proportions qui conduisent à la formule :



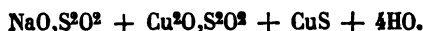
Cette liqueur brune donne avec l'hyposulfite de soude un précipité blanc, soluble dans un excès d'hyposulfite. Ce précipité est amorphe, inaltérable à l'air et renferme :



Si l'on mélange des solutions concentrées et froides de sulfate de cuivre et d'hyposulfite de soude, dans le rapport de $6(\text{CuO}, \text{SO}^3)$ à $8(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2)$, il y a décoloration et il se dépose peu à peu le sel double jaune :



Si l'on agit à chaud, le précipité est brun par suite de la séparation du sulfure de cuivre; il renferme alors :



Action du peroxyde de manganèse sur les solutions cuivriques,
par M. WERNER SCHMID (1).

On sait, d'après Thenard, que le peroxyde d'hydrogène transforme l'oxyde de cuivre en peroxyde CuO^2 ; le peroxyde de manganèse obtenu par l'action de l'hypochlorite de soude sur les sels de manganèse agit de même, qu'il soit anhydre ou hydraté. En agitant une solution cuivrique avec ce peroxyde, on peut précipiter tout le cuivre, mais il faut opérer à froid. Cette réaction a lieu équivalent pour équivalent; elle est très-lente; l'auteur est néanmoins parvenu, par une digestion de trois semaines, à obtenir du peroxyde de cuivre à peu près exempt de manganèse.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la franklinite et la thomsonite d'Islande, par M. de KOBELL (2)

Franklinite. — L'auteur a repris les analyses faites par M. Rammelsberg sur la franklinite. Ce chimiste y avait calculé le manganèse comme existant à l'état de sesquioxyde; il en résultait qu'une partie de l'oxygène accusé par les analyses était attribuée, peut-être à tort, au manganèse au lieu de l'être au fer, et qu'en conséquence le rapport de l'oxyde ferreux à l'oxyde ferrique pouvait se trouver faussé.

D'après les analyses de l'auteur, la franklinite contient des quantités de peroxydes et de protoxydes que l'on peut grouper comme il suit :

		Oxygène.	
Oxyde ferrique	58,36	17,50	} 20,21
Alumine	0,80	0,36	
Sesquioxyde de manganèse	7,75	2,35	
Oxyde ferreux	7,06	1,56	} 6,47
Oxyde manganoux	3,48	0,78	
Oxyde de zinc	21,00	4,13	
Oxyde manganique à l'état de mélange	0,79		
	99,24		

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 136 (1866), n° 11.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 129 (1866), n° 11.

Cette composition répond à celle des spinelles RO, R^2O^3 , et peut être représentée par $\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{8} MnO, Mn^2O^3 \\ \frac{2}{8} FeO, Fe^2O^3 \\ \frac{3}{8} ZnO, Fe^2O^3 \end{array} \right.$

Thomsonite (Faroëlithe). — Le minéral analysé par l'auteur vient d'Islande; M. Des Cloiseaux le regarde comme de la faroëlithe; il forme des petites masses radiées, d'un éclat nacré, translucides et d'une blancheur parfaite dans leur cassure fraîche. Sa dureté est représentée par 4 et sa densité est = 2,17. Il renferme :

		Oxygène.
Silice	41,00	21,86
Alumine	31,66	14,82
Chaux	10,73	3,06
Soude	4,50	1,15
Eau	12,11	10,76
	100,00	

composition qui conduit à la formule



Cette composition est un peu différente de celle donnée par des analyses précédentes de la thomsonite, aussi l'auteur pense-t-il que la faroëlithe peut former une espèce distincte.

Sur la wisérine, par M. V. WARTHA (1).

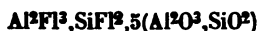
La wisérine se rencontre sur le mont Fibia, au sud-ouest de l'hospice du Saint-Gothard et dans le Haut-Valais; elle cristallise dans le système quadratique, et a fourni à l'analyse 58,33 d'yttria, 35,08 d'acide phosphorique et 6,59 de peroxyde de fer, avec des traces d'acide titanique, ce qui correspond à



On voit donc que cette substance ne diffère pas de l'yttria phosphatée ou *xénotie* (Bendant), analysée par Berzelius.

Sur la constitution de la topaze, par M. C. STAEDELER (2).

M. Rammelsberg a admis pour la topaze la formule



qui exige 17,5 % de fluor, tandis que, sauf pour un échantillon, il en a toujours trouvé davantage; d'après la méthode employée pour le dosage de cet élément, il est évident qu'on doit le trouver toujours trop

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 237. [Nouv. sér., t. XIII.] Août 1866.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 65 (1866), n° 18.

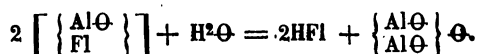
faible; si donc on part des analyses de M. Rammelsberg, dans lesquelles il a trouvé le plus de fluor, c'est-à-dire 19,62, on arrive à la formule $\text{SiAl}^2\text{FIO}^4$, qui est beaucoup plus simple. Voici le calcul de cette analyse avec les nombres fournis par la théorie :

		Calculé.	Trouvé.
1 éq. de silicium	(14)	15,17	15,56
2 éq. d'aluminium	(27,3)	29,58	29,96
1 éq. de fluor	(19)	20,58	19,62
4 éq. d'oxygène	(32)	34,67	34,86
	(92,3)	100,00	100,00

Les analyses de M. Forchhammer s'accordent aussi avec cette formule.

Les fluosilicates perdent par la chaleur tout leur silicium à l'état de fluorure, tandis qu'il reste du fluorure métallique. Si la topaze renfermait du silicate ou du fluosilicate d'aluminium, il devrait rester du fluorure d'aluminyle et du silicate d'alumine, et la perte serait alors de 18,8 %.

Or, cette perte est toujours supérieure; elle est en moyenne de 23 %; cet excès ne peut être dû qu'à l'action de la vapeur d'eau sur le fluorure d'aluminyle :

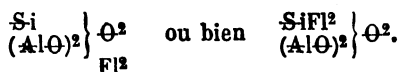


Cette circonstance fait qu'on calculait le fluor en envisageant la perte comme due uniquement à du fluorure de silicium, et le fluor formait ainsi les 0,73 de la perte, tandis qu'en calculant le fluor en considérant la perte comme due à de l'acide hydrofluosilicique, le fluor forme les 89,9 centièmes de la perte, et on arrive ainsi pour le fluor contenu dans la topaze au nombre 20,68, qui est très-rapproché du nombre théorique 20,58, cité plus haut.

L'auteur conclut de ces considérations que la formule atomique de la topaze est



qui peut s'écrire

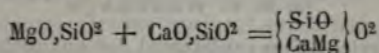


Sur la pennine, par M. V. WARTHA (1).

Les analyses de la pennine présentent d'assez grandes divergences, qui tiennent évidemment à ce que ce minéral renferme presque toujours

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 84 (1866), n° 18.

des aiguilles rhomboïdales emprisonnées; l'auteur a eu entre les mains de la pennine pure et un autre échantillon très-riche en cristaux accidentels, par conséquent faciles à isoler. Ces cristaux ont été soumis à l'analyse; ils renferment

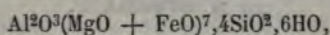


Quant à la pennine elle-même, son analyse a conduit aux résultats suivants :

	I.	II.	Théorie.
Silice	32,16	32,87	32,84
Alumine	14,81	14,29	14,06
Oxyde ferreux	4,97	4,94	3
Magnésie	33,99	34,03	38,32
Eau	14,07	14,07	14,78
	100,00	100,00	100,00

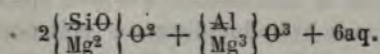
Le n° 1 était exempt de chaux; le n° 2 renfermait 0,21 de chaux, qui a été reportée sur la magnésie.

Ces analyses conduisent à la formule



l'oxyde de fer remplaçant une partie de la magnésie.

Cette formule peut se représenter par



Sur la kainite et la kieserite de Stassfurt,
par M. RAMMELSBERG (1).

La kainite constitue un minéral jaune ou gris, fin et grenu, soluble dans l'eau et qui renferme $(\text{KCl} + 2\text{MgO}, \text{SO}_3) + 6\text{aq.}$ Le chlorure de potassium est remplacé par une petite quantité de chlorure de sodium. Lorsqu'on dissout la kainite dans l'eau et qu'on fait cristalliser, il se dépose d'abord le sel double déjà connu $(\text{KO}, \text{SO}_3, \text{MgO}, \text{SO}_3) + 6\text{aq.}$ puis du sulfate de magnésie, et les eaux-mères retiennent des chlorures de potassium et de magnésium.

Quant à la kieserite, qui est un sulfate de magnésie, à laquelle les différentes analyses assignent des quantités d'eau variables, il est probable qu'elle est primitivement anhydre. Les échantillons analysés par l'auteur renfermaient $\text{SO}_3, \text{MgO} + 3\text{aq.}$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 63 (1866), n° 17.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur quelques principes contenus dans les eaux d'Ems,
par M. V. WARTHA (1).

Les eaux minérales d'Ems renferment des quantités appréciables de césium et de rubidium, mais point de thallium.

Pour retirer ces alcalis des eaux convenablement concentrées, l'auteur a additionné celles-ci d'alcool ; la masse saline qui s'est ainsi séparée ne contenait ni césium, ni rubidium, mais la solution alcoolique précipitait par le chlorure de platine.

Pour séparer le césium et le rubidium du potassium, les chloroplatinates furent décomposés en les calcinant dans un courant d'hydrogène ; les chlorures alcalins furent ensuite transformés en aluns qui sont faciles à séparer les uns des autres.

Extraction du rubidium des eaux-mères du salpêtre,
par M. STOLBA (2).

Les eaux-mères sur lesquelles l'auteur a opéré ne donnaient pas directement d'indices de la présence du rubidium au spectroscope, mais les raies de ce métal se manifestaient lorsqu'on opérait sur le précipité obtenu par l'acide hydrofluosilicique en présence d'alcool.

La séparation du rubidium à l'état d'alun, sel qui est très-peu soluble, réussit bien par des temps froids ; mais en été, il ne donne que de mauvais résultats. L'auteur préfère commencer par précipiter le rubidium avec le potassium à l'état de chloroplatinate ; il traite alors ce mélange de chloroplatinates par une solution concentrée d'acide hydrofluosilicique qui les attaque ; on prolonge cette action jusqu'à ce que le dépôt soit tout à fait blanc ou très-faiblement coloré par du chloroplatinate de rubidium ; la liqueur filtrée résultant de cette action peut servir à précipiter de nouvelles eaux-mères, attendu qu'elle renferme presque tout le platine employé dans l'opération. Quant aux précipités de fluosilicates, on les fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, dans une capsule de platine ; on chauffe au point de chasser l'excès d'acide, puis on reprend par l'eau le résidu de sulfates et l'on transforme, à la manière ordinaire, le sulfate de rubidium en alun de rubidium peu soluble.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 90 (1866), n° 18.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 49 (1862), n° 17.

Recherches analytiques, par M. J. LÖWE (1).

I. *Sur les propriétés et la composition de l'hydrate d'alumine, précipité de ses solutions alcalines, et sur le dosage de l'alumine.* — L'alumine précipitée des aluminates alcalins par le sel ammoniac, diffère un peu de celle obtenue par la précipitation de ses sels; elle est plus blanche, plus opaque, plus dense et d'un lavage plus facile. Pour obtenir ainsi l'alumine pure, on précipite une solution d'alun par la potasse, et l'on redissout le précipité par un excès, aussi faible que possible, de potasse; on filtre au besoin sur de l'amiant, et on ajoute à la liqueur une solution bouillante de sel ammoniac exempt de fer; le sel ammoniac doit être en excès; on maintient la température pendant 20 minutes vers 100° , puis on filtre et on lave. L'hydrate ainsi obtenu renferme $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Cette méthode peut servir à doser l'alumine, car il n'en reste pas une quantité appréciable en dissolution. Pour séparer le fer de l'alumine, l'auteur prescrit de verser la solution chlorhydrique des deux oxydes, aussi neutre que possible, dans une solution chaude de potasse pure; l'oxyde de fer est ainsi seul précipité; on peut le redissoudre et le traiter de même. De cette manière, l'alumine se sépare beaucoup mieux que lorsqu'on traite le précipité d'oxydes par la potasse.

II. *Action de l'azotate de potasse et de l'azotate de plomb sur le sous-acétate de plomb.* — Lorsqu'on ajoute un léger excès de sous-acétate de plomb à une solution de salpêtre, il se précipite du sous-azotate de plomb, à peu près insoluble dans l'eau, si bien que tout l'acide azotique se trouve précipité. Le précipité lavé se dissout dans l'eau bouillante, en laissant déposer un peu d'hydrate de plomb, et par le refroidissement de la liqueur à l'abri de l'air, on obtient des prismes brillants, blancs, assez volumineux, qui ont pour composition $2\text{PbO}, \text{AzO}_3, \text{HO}$. Ce sel est le même que celui qu'on obtient en mélangeant de l'azotate de plomb avec un léger excès de sous-acétate.

III. *Dosage du tannin dans l'écorce de chêne.* — La précipitation du tannin par les sels d'alumine, de fer et autres, ne s'applique pas au dosage du tannin de l'écorce de chêne, parce qu'on précipite en même temps un acide de nature pectique; comme ce dernier acide est presque insoluble dans l'alcool, l'auteur recommande la méthode suivante: On épuise l'écorce par l'eau bouillante, on évapore à sec au

(1) *Zeitschrift analytische Chemie*, t. IV, p. 350. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 469.

bain-marie en ajoutant une goutte d'acide acétique, on reprend le résidu par l'alcool, on évapore l'alcool, et on traite de nouveau le résidu par l'eau; dans cette liqueur on peut alors précipiter le tannin par une solution métallique.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une nouvelle série d'hydrocarbures,
par M. C. SCHORLENNER (1).

L'huile légère de houille, obtenue par la distillation du cannel-coal, renferme, en outre, des hydrocarbures de la série du gaz des marais et de la benzine, d'autres composés qu'attaque l'acide sulfurique concentré. Après la séparation de ces hydrocarbures, il reste une masse goudronneuse noire qui constitue environ la moitié de l'huile employée. Cette matière goudronneuse fournit à la distillation, à partir de 200°, des carbures d'hydrogène qu'on purifie par la distillation fractionnée. Ils appartiennent à la série C^aH^{2a-2} et sont au nombre de trois, à savoir : $C^{12}H^{20}$, $C^{14}H^{24}$ et $C^{16}H^{28}$ (2). Le premier bout à 210°, le second à 240° et le troisième à 280°. Ils sont huileux, incolores, très-réfringents, moins denses que l'eau, et ont une odeur faible particulière, rappelant celle des racines de *Daucus carota* ou de *Pastinaca sativa*. Ils se combinent avec le brome en formant des liquides denses incolores qui se décomposent lorsqu'on les chauffe modérément avec dépôt de charbon et mise en liberté de BrH . $C^{14}H^{24}Br^2$ a seul été analysé.

L'acide azotique concentré agit vivement sur ces hydrocarbures, et si on ajoute de l'eau, il se sépare une combinaison nitrée jaune épaisse, d'une odeur particulière, faible et désagréable qui, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne naissance à un alcali organique.

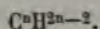
Lorsqu'on oxyde ces carbures d'hydrogène par une solution concentrée de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se forme des acides carbonique, formique et acétique, et en faible proportion des acides plus riches en carbone; il reste un acide résineux fixe.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 244. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1866.

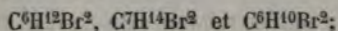
(2) $C = 12$; $H = 1$.

Ces hydrocarbures, produits par l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de goudron bouillant au-dessous de 120° cent., sont probablement des polymères des hydrocarbures de la série C^mH^{2n-2} . La différence C^2H^4 qui existe entre eux, ainsi que leurs produits d'oxydation, semblent justifier cette manière de voir. De plus, ainsi que l'a constaté l'auteur, l'hexoïlène et le diallyle, traités par l'acide sulfurique, donnent à la distillation des carbures d'hydrogène, se rapprochant de ceux décrits plus haut par leur point d'ébullition, leur odeur et les composés nitrés qu'ils forment. L'acide sulfurique qui a servi au traitement du goudron de houille renferme en dissolution une substance qui se produit également lorsque le même acide agit sur les carbures C^6H^{10} . C'est une matière jaunâtre, amorphe, hygroscopique, d'une saveur faiblement amère et astringente.

L'auteur a examiné les huiles les plus volatiles provenant de la distillation du boghead à une température peu élevée; elles paraissent renfermer en grande quantité des carbures d'hydrogène de la série



L'huile de houille ordinaire contient aussi des carbures d'hydrogène appartenant à la même série. Convenablement fractionnée, elle fournit un produit bouillant entre 80° et 82°, qui renferme principalement de la benzine; mais par des traitements appropriés, on en retire des carbures dont les bromures sont :



ce dernier corps se trouve en plus forte proportion que les autres, il se combine à Br^2 pour former $C^6H^{10}Br^4$, cristallisant en longues aiguilles blanches brillantes fondant à 112° et volatiles à 318°.

Le carbure C^6H^{10} , qui accompagne la benzine du goudron de houille est probablement identique avec l'hexoïlène de M. E. Caventou.

**Sur l'isomérisie des toluènes chlorés, par MM. F. BEILSTEIN
et P. GEITNER (1).**

Le chlore agit sur le toluène d'une manière différente suivant la température; à chaud, il se forme le chlorure de benzyle, qu'a fait connaître M. Cannizzaro; à froid, il se produit le toluène chloré proprement dit. Il se dégage beaucoup de chaleur dans cette réaction; le plus souvent il se forme un mélange des deux combinaisons, ce dont on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 331. [Nouv. sér., t. LXIII.]
Septembre 1866.

peut s'assurer facilement en traitant par l'acide chromique, car alors le chlorure de benzyle fournit de l'acide benzoïque et le toluène chloré de l'acide chlorodracyle. Un moyen facile pour préparer du toluène chloré consiste à faire passer du chlore dans du toluène additionné d'iode; dans ce cas, il se forme uniquement cette combinaison, lors même qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Le toluène chloré, $C^6H^4Cl(CH^3)$, bout de 157 à 158°. L'acide azotique fumant le transforme en nitrotoluène chloré.

Lorsqu'on fait bouillir du toluène avec de l'acide azotique fumant, il se forme à la fois des acides nitrobenzoïque et nitrodracyle; on s'explique la formation de ces deux acides de la manière suivante: il se produit d'une part de l'acide benzoïque qui se change en acide nitrobenzoïque; d'autre part, la plus grande partie du toluène se transforme en nitrotoluène que l'acide azotique fumant transforme en acide nitrodracyle.

Cet acide est donc un dérivé du nitrotoluène. M. W. Dammann, par une expérience directe, a constaté la transformation du nitrotoluène, traité par l'acide chromique, en acide nitrodracyle.

Le toluène chloré soumis à l'action de l'acide chromique donne naissance à de l'acide chlorodracyle $C^7H^4ClO^2$. Il s'ensuit que dans le nitrotoluène $N\Theta^2$ occupe la même place que le chlore dans le toluène chloré.

Le chlorure de benzyle, $C^6H^3(CH^2Cl)$, est la combinaison connue jusqu'à présent sous le nom de toluène chloré; il se distingue du toluène chloré proprement dit en ce qu'il a un point d'ébullition plus élevé et est uni avec moins d'énergie au chlore; il sert aussi de point de départ aux composés benzyliques; l'acide chromique le transforme en acide benzoïque.

Sur quelques réactions du chlorure d'éthyle,

par M. L. MEYER (1).

L'auteur se fondant sur ce que la potasse alcoolique n'enlève qu'une seule molécule d'acide chlorhydrique au chlorure d'éthylène, avait pensé que le chlorure d'éthyle se comporterait de la même manière, lorsqu'on le ferait passer en vapeur sur de la chaux sodée légèrement chauffée, et donnerait naissance à de l'éthylidène. L'expérience n'a pas confirmé cette manière de voir. Il se produit de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène appartenant à la série C^nH^{2n+2} ;

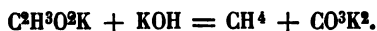
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 282. Septembre 1866.

selon toute probabilité, c'est uniquement du gaz des marais qui se forme.

La réaction s'explique par les deux équations suivantes :



et



La présence de l'acide acétique a été constatée. Il s'est aussi formé en petite quantité un corps absorbable par le brome, et qui semble être de l'éthylène.

Les faits observés par l'auteur ne sont pas entièrement conformes à ceux décrits par MM. Dumas et Stas (2), qui, dans cette réaction, ont obtenu de l'éthylène pur et en grande quantité. Sans doute la manière d'opérer a été différente, malgré tous les soins que l'auteur a pris pour se placer dans les mêmes conditions.

Le chlorure d'éthyle est absorbé à la température ordinaire par le brome ; la potasse aqueuse régénère le chlorure d'éthyle et il ne reste qu'une quantité très-faible d'une combinaison moins volatile.

Dans une expérience, 4 parties de chlorure d'éthyle ont été enfermées avec 3 parties de brome dans un tube scellé et exposées à la lumière pendant quatre mois; le brome a été absorbé et il s'est formé de l'acide bromhydrique et deux liquides, l'un bouillant à 82° et l'autre entre 129 et 135°. L'un et l'autre renferment beaucoup de brome, le premier contient probablement aussi du chlore.

**Sur l'acide amidovalérique, par MM. J. CLARK
et B. FITTIG (3).**

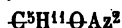
Pour obtenir cet acide, on fait chauffer à 100° pendant vingt-quatre heures, en vase clos, de l'acide bromovalérique avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque ; on chasse l'ammoniaque en excès par l'ébullition et on ajoute de l'hydrate d'oxyde de plomb tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; on sépare le bromure de plomb par filtration ; on précipite le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Pendant le refroidissement il se forme des cristaux qu'on lave avec un mélange de parties égales d'alcool et d'éther.

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, nouv. sér., t. LXXIII, p. 118 et 154 (1840).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 199. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1866.

En faisant cristalliser dans l'alcool on obtient l'acide amidovalérique en lames incolores, transparentes et devenant blanches et opaques à l'air; elles présentent alors la plus grande analogie avec la leucine. La formule de cet acide est :



Vus au microscope, ces cristaux apparaissent sous forme de prismes aplatis monocliniques. Une dissolution aqueuse fournit des cristaux plus grands mais moins bien développés. L'acide amidovalérique est soluble dans l'eau, presque insoluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant; la dissolution aqueuse n'a pas d'action sur le papier de tournesol. L'acide est volatil sans décomposition et fournit un sublimé qui a l'aspect de la neige; lorsqu'on le chauffe rapidement il se décompose en partie en donnant des gouttelettes à réaction alcaline qui sont probablement de la butylamine. La soude caustique ne l'altère pas à froid.

Chlorhydrate d'acide amidovalérique, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzO}^2, \text{HCl}$. — L'acide chlorhydrique faible dissout l'acide amidovalérique; par l'évaporation, il se forme une masse blanche qu'on purifie par des lavages avec de l'éther. Une dissolution aqueuse laisse déposer de larges tables transparentes inaltérables à l'air. Ce composé est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le chlorure de platine ne produit pas de précipité.

Azotate d'acide amidovalérique, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzO}^2, \text{HAzO}^3$. — L'acide azotique très-dilué dissout l'acide amidovalérique; par l'évaporation, on obtient une matière qui, purifiée par l'éther, puis par cristallisation dans l'eau, fournit une masse cristalline rayonnée.

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il fond et se décompose en dégageant des vapeurs rouges et en laissant un résidu charbonneux.

Amidovalérate de cuivre, $\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^{10}\text{AzO}^2)^2$. — Lorsqu'on ajoute de l'acétate neutre de cuivre à de l'acide amidovalérique, il se dépose, au bout de quelque temps, des écailles cristallines transparentes, peu solubles dans l'eau bouillante, très-peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool. La potasse précipite entièrement le cuivre de la dissolution aqueuse.

Amidovalérate d'argent, $\text{AgC}^5\text{H}^{10}\text{AzO}^2$. — Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent et quelques gouttes d'ammoniaque à une dissolution bouillante d'acide amidovalérique, il se dépose pendant le refroidissement des agglomérations cristallines sphériques, presque insolubles

dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante et qui se colorent en gris à la lumière.

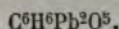
M. de Gorup-Besanez (1) a décrit une substance homologue de la leucine et accompagnant celle-ci, et qu'il extrait de la rate et du pancréas de bœuf; malgré quelques différences dans les propriétés, les auteurs pensent que ce composé et l'acide amidovalérique sont identiques.

Sur l'acide isomalique, par M. H. KAEMMERER (2).

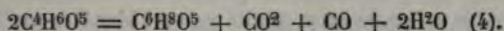
L'auteur complète dans ce travail ce qu'il a déjà publié sur ce sujet.

L'anhydride de l'acide pyro-isomalique qu'on obtient par la distillation sèche de l'acide isomalique se prend au bout de quelque temps en grands cristaux incolores d'acide pyro-isomalique, $C^6H^8O^5$ (3), qui, vus au microscope, apparaissent comme de longs prismes rhombiques groupés en étoiles. Ces cristaux tombent en déliquescence lorsqu'on les expose longtemps à l'air, et ne peuvent alors être régénérés par évaporation, car ils se volatilisent avec la vapeur d'eau.

Le sel de chaux est cristallin, insoluble dans l'eau. Le sel de baryte est amorphe, peu soluble dans l'eau. Le sel d'argent est une masse pâteuse qui, à l'ébullition avec l'eau, se décompose avec élimination d'argent. Le sel de plomb est un précipité volumineux qui, par l'ébullition avec l'eau, devient granuleux et cristallin. Composition :



L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide pyro-isomalique :

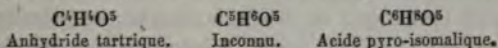


(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcvi, p. 1 (1856). — *Traité élémentaire de chimie médicale*, par M. Wurtz, t. II, p. 383.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxix, p. 247. Septembre 1866. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 137, nouv. sér. (1865).

(3) C = 12; O = 16; H = 1.

(4) L'acide pyro-isomalique est l'homologue de l'anhydride de l'acide tartrique :



Il forme avec les acides suivants une série où l'oxygène va en croissant : acide sorbique $C^6H^8O^2$ monobasique; acide pyro-isomalique $C^6H^8O^5$ bibasique; acide carballylique $C^6H^8O^6$ tribasique; acide citrique $C^6H^8O^7$ tribasique et tétratmique. Nous renvoyons au mémoire même de l'auteur pour les développements théoriques intéressants au sujet de la composition de l'acide pyro-isomalique.

Sur l'acide crotonique, par M. C. BULK (1).

Le cyanure d'allyle, extrait de l'essence de moutarde, chauffé à 100° pendant quelques heures en vase clos avec de la potasse en excès, fournit de l'acide crotonique. Cet acide présente des formes cristallines appartenant au système monoclinique; il bout à 183°,8 (187° corrigé), fond à 72° et se solidifie à 70°,5; il émet déjà à la température ordinaire des vapeurs sensibles et a une odeur particulière ne rappelant que peu celle de l'acide butyrique. 12,07 parties d'eau à 15° dissolvent 1 partie d'acide.

Le crotonate de soude forme une masse cristalline nacrée très-soluble dans l'eau. 72,6 parties d'alcool à 97 centièmes dissolvent à 14° 1 partie de ce sel.

Le crotonate de potasse est une masse cristalline rayonnée, déliquescente.

Le crotonate de baryte forme des cristaux rayonnés assez solubles dans l'eau. A l'état humide, il présente l'odeur de l'acide crotonique, de même que les deux sels précédents.

L'acide crotonique décompose le carbonate de zinc en formant un sel qui est probablement basique. L'acétate de plomb précipite la solution aqueuse de crotonate de soude; il se forme du crotonate de plomb, qui est un peu moins soluble que le butyrate correspondant; par l'évaporation d'une dissolution aqueuse, il se présente sous la forme d'aiguilles cristallines qui deviennent blanches lorsqu'on les sèche.

Le crotonate de soude est précipité en vert bleuâtre par le sulfate de cuivre, et en orangé par le perchlorure de fer. Le crotonate d'argent est un précipité caséeux blanc, soluble dans l'eau chaude et noircissant facilement à la lumière. La solution bouillante laisse déposer pendant le refroidissement des cristaux dendritiques, qui, par l'ébullition avec l'eau, n'éliminent que lentement de l'argent métallique.

Le zinc et l'acide sulfurique ainsi que l'amalgame de sodium transforment l'acide crotonique en acide butyrique; ce résultat ne s'accorde pas avec celui annoncé par M. Körner, qui n'a pas réussi à opérer cette transformation (2).

Action du brome sur l'acide crotonique. — Lorsqu'on fait évaporer une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 52. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 226 (1866).

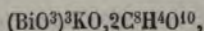
dissolution aqueuse d'acide crotonique saturée de brome, il se produit un mélange de matière sirupeuse et liquide, répandant des fumées d'acide bromhydrique. Par l'action de la vapeur de brome sur l'acide crotonique cristallisé on n'obtient que le composé solide; mais les deux corps en dissolution aqueuse fournissent principalement de la matière sirupeuse. L'acide solide, purifié par des cristallisations répétées, se présente sous la forme de cristaux transparents, appartenant au système monoclinique, fondant à 78°, se solidifiant à 75°,5, et assez solubles dans l'eau. Cet acide peut être de l'acide dibromocrotonique ou de l'acide dibromobutyrique (1).

Le sel de soude, très-soluble dans l'eau, forme des cristaux fibreux nacrés; le sel de potasse est cristallin et déliquescent. Le sel d'argent est blanc, très-peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide azotique; lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, tout l'argent est précipité à l'état de bromure et la liqueur qui surnage est acide.

La matière sirupeuse, qui est peut-être de l'acide monobromocrotonique, forme avec la soude un sel amorphe, déliquescent, avec l'oxyde d'argent un sel insoluble d'un blanc jaunâtre.

Sur la basicité de l'acide tartrique, par M. KUNO FRISCH (2).

L'acide tartrique est généralement envisagé comme bibasique; certains faits cependant font penser qu'il est tétrabasique; ainsi l'émétique desséché, qu'on a envisagé de différentes manières, représente de l'acide tartrique dont 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par du potassium et de l'antimoine. Le tartrate de bismuth et de potassium, desséché à 100°, a une constitution semblable à celle de l'émétique séché à 200°; ce tartrate a pour composition $C^8H^2BiKO^{12}$, comme l'avait déjà établi M. Schwarzenberg. Pour le préparer, on fait bouillir de l'oxyde de bismuth avec un excès de crème de tartre. La liqueur filtrée étant concentrée, dépose une poudre cristalline qui se décompose par l'eau en donnant un précipité blanc lent à se déposer; cette poudre est le tartrate double; séchée à 100°, elle présente la composition ci-dessus; le composé qui se forme par l'action de l'eau est un sel basique qui, séché à 100°, a pour composition :



(1) Comme il n'a été fait qu'un dosage de brome donnant 65,72 p. % et que $C^4H^3Br^2O^3$ exige 65,57 et $C^4H^5Br^2O^3$ exige 65,0, on conçoit qu'il existe des doutes sur ce sujet.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 279 (1866), n° 5.

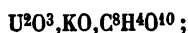
soit



et à 200°,



Le *tartrate uranopotassique* s'obtient de même; la liqueur filtrée jaune brunâtre incristallisable; à la longue il s'y forme des écailles des pellicules, sans traces de cristallisation; cette solution est précipitée par l'alcool. Le sel, séché à 100°, perd 5,63 p. % d'eau à 2 et devient insoluble; il a alors pour composition :



il représente donc de l'acide tartrique dont 2 d'hydrogène seulement sont remplacés, et il n'est, en conséquence, pas comparable aux précédents.

Tartrate de plomb. — Il existe un tartrate de plomb dont la composition vient aussi à l'appui de la tétrabasicité de l'acide tartrique. Lorsqu'on fait bouillir de l'acétate de plomb avec de la crème de tartre pendant 10 à 12 heures, il se dégage de l'acide acétique et il se pose une poudre blanche cristalline, très-dense. Cette poudre ne contient ni acétate ni carbonate; elle est insoluble dans l'eau, dans l'acétique et dans le tartrate d'ammoniaque, mais soluble dans la tasse et dans l'acide azotique; elle a pour composition :



L'acide de ce sel est de l'acide tartrique proprement dit et non modification particulière, comme on l'admet quelquefois pour un certain nombre de sels de ce genre; ainsi, décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence de l'alcool, pour éviter la fixation d'eau, il fou de l'acide tartrique ordinaire. Lorsque dans la préparation de ce on ne fait bouillir le mélange que pendant 3 ou 4 heures, il se forme un autre tartrate de plomb présentant les mêmes caractères de solubilité que le précédent, et, par conséquent, des caractères différents de ceux que présente le tartrate biplombique; ce sel est alors du tartrate triplombique,



Tartrate de zinc. — L'auteur a de même obtenu un tartrate de tétrabasic, en faisant bouillir longtemps du zinc avec de l'acide tartrique et de la potasse en excès; en neutralisant ensuite exactement la liqueur avec de l'acide azotique, on obtient un précipité qui purifié en le redissolvant dans une liqueur alcaline et le précipi

de nouveau en neutralisant la solution par l'acide azotique; ce précipité, séché à 100°, renferme :



il est insoluble dans l'eau, l'acide tartrique et les sels ammoniacaux, soluble dans la potasse et dans les acides minéraux. En faisant bouillir du zinc avec de l'acide tartrique seul, on obtient le tartrate bizincique.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir des tartrates quadribasiques de baryte et de chaux qu'il avait essayé de produire en faisant bouillir de l'acétate de baryte ou de chaux avec de l'acide tartrique libre ou saturé par l'ammoniaque; il a toujours obtenu les tartrates



ces sels retiennent leur eau à 150°, température à laquelle ils commencent à se décomposer; ils diffèrent par leurs caractères de solubilité des tartrates ordinaires, et cela tient sans doute à une aggrégation particulière des molécules; ainsi, ils sont insolubles dans le sel ammoniac et dans l'azotate d'ammoniaque, dans l'acide acétique et dans l'acide tartrique.

Les essais tentés pour obtenir des tartrates ferriques sont restés infructueux par suite de l'action réductrice qu'exerce l'acide tartrique sur l'hydrate ferrique; déjà à la température de 33° cette réduction commence, et si l'on élève davantage la température, il se dépose un sel basique d'oxydes ferreux et ferrique, et qui est peut-être un mélange de tartrate ferreux et d'hydrate ferrique.

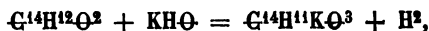
Lorsqu'on fait digérer de l'hydrate ferrique avec de l'eau et de la crème de tartre, à une douce température, pendant quelques jours, la liqueur fournit par l'évaporation des lamelles brunes solubles dans l'eau et qu'on peut chauffer à 100° sans décomposition; à 150° ce corps perd de l'eau, mais l'oxyde ferrique éprouve en même temps une réduction, et il se dégage de l'acide carbonique provenant de l'oxydation de l'acide tartrique.

L'auteur n'a pas obtenu non plus de tartrates quadribasiques de cuivre et de mercure; avec l'oxyde de mercure, il se produit des faits analogues à ceux que produit l'oxyde ferrique.

De ces recherches, l'auteur conclut au caractère *tétrabasique* de l'acide tartrique.

Recherches sur la benzoïne, par M. ZININE (1).

La benzoïne, traitée par la potasse alcoolique, se transforme, comme on sait, en benzylate de potasse d'après l'équation :



et si l'on n'observe pas, dans ce cas, de dégagement d'hydrogène, cela tient à ce que l'air intervient dans la réaction : si l'on opère, en effet, à l'abri de l'air, le résultat est différent et le composé, qui prend alors naissance, est de l'hydrobenzoïne



et du benzylate de potasse, c'est-à-dire que l'hydrogène, au lieu de se dégager, se porte sur 1 molécule de benzoïne; il se forme, en outre, une petite quantité du corps obtenu par M. Claus dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'hydruure de benzoïle (2). Pour produire cette réaction, on enferme dans un tube 30 grammes de benzoïne dissoute dans l'alcool à 93 cent. avec 10 grammes de potasse dissoute dans 30 grammes d'alcool; on ne ferme le tube qu'après avoir fait bouillir l'alcool pour chasser l'air, puis on chauffe pendant 15 heures à 130°. Aucun gaz ne se produit dans cette réaction; lorsqu'on vide le contenu du tube dans l'eau, il se dépose un produit oléagineux qui cristallise bientôt et qui possède l'odeur de l'alcool benzoïque, en même temps que la liqueur se remplit d'aiguilles et de lamelles incolores composées en grande partie d'hydrobenzoïne. La liqueur filtrée, soumise à la distillation, laisse dans le résidu, après que l'alcool a passé, des lamelles cristallines insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool; ces cristaux, qui n'existent jamais qu'en petite quantité, ne se produisent que lorsque le tube a été porté rapidement à la température indiquée; la liqueur aqueuse séparée de ces cristaux contient le benzylate de potasse et, par l'addition de l'acide chlorhydrique, on en sépare de l'acide benzylique libre, mélangé de traces d'acide benzoïque et d'un composé cristallin insoluble dans l'ammoniaque et non défini.

On purifie l'hydrobenzoïne par des cristallisations dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 136°; l'acide azotique étendu la transforme en benzoïne; en un mot, elle est identique avec le produit de l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes amères.

(1) Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg, t. x, p. 156. — Zeitschrift für Chemie, t. II, p. 343.

(2) Voir Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. VI, p. 136 (1866).

L'auteur signale encore l'action de l'acide chlorhydrique sur la benzoïne, dans des tubes scellés, action qui donne naissance à du benzyle et à un nouveau corps cristallisable dans l'alcool, qu'il fera connaître ultérieurement, ainsi que les dérivés nitrés du benzyle.

Synthèse de la résorcine, par M. W. KOERNER (1).

On sait que M. Griess a obtenu, en faisant réagir l'acide iodhydrique sur le sulfate de paradiazonitrobenzine, la para-iodonitrobenzine, laquelle est réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique en para-iodaniline. L'azotate de cette base a été transformé, à son tour, en azotate, et enfin en sulfate de para-diazoiodobenzine. Ce sel, décomposé par l'eau bouillante, donne un nouvel acide monoiiodophénique que l'auteur propose de nommer acide *para-iodophénique*. L'acide para-iodophénique ainsi préparé est solide, et bien cristallisé. Sa propriété la plus remarquable est de donner, sous l'influence de la potasse en fusion, une combinaison cristallisée qui n'est autre que l'homologue inférieur de l'orcine décrite par MM. Hlasiwetz et Barth sous le nom de résorcine.

L'iodure qui correspond à cette substance, c'est-à-dire la para-iodobenzine, est également solide et cristallisable.

Sur les principes contenus dans le suc de betteraves,
par M. C. SCHEIBLER (2).

L'existence de l'asparagine dans le suc de betterave a déjà été mentionnée par M. Dubrunfant; M. Michaelis, en recherchant ce principe, ne l'a point trouvé, mais cela provient de ce qu'il opérait sur le suc fermenté, et que, dans ce cas, comme l'a fait voir M. Dessaignes, l'asparagine se transforme en acide succinique et ammoniacque. L'auteur a donc cherché dans le suc de betterave les produits de décomposition de l'asparagine, et il y a trouvé de l'*acide aspartique* (3); celui-ci se concentre dans les mélasses, d'où on peut l'extraire en quantités notables

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 564.

(2) *Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie*, t. XVI, p. 222. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 279.

(3) Nous rappellerons que M. Boussingault, dans un très-intéressant mémoire, a fait voir que l'asparagine est un produit constant de la respiration des plantes dans l'obscurité et qu'on la rencontre toujours dans les parties des plantes soustraites à l'influence de la lumière, notamment dans les racines. Mais l'asparagine, qui est pour les plantes ce que l'urée est pour les animaux, se transforme facilement en aspartate d'ammoniacque, comme l'urée elle-même se transforme en carbonate d'ammoniacque.

Le suc de betteraves paraît être une source abondante d'acide aspartique d'après les expériences de l'auteur.

Ed. W.

en opérant de la manière suivante : on précipite la dissolution moyennement concentrée de mélasse par un léger excès de sous-acétate de plomb, puis, après filtration, par l'azotate mercurieux ; il se précipite de l'aspartate mercurieux que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré ; on évapore alors la liqueur filtrée à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à la cristallisation ; enfin on purifie les cristaux d'acide aspartique obtenus en les lavant à l'alcool, dans lequel ils sont insolubles.

La présence de l'acide aspartique dans les mélasses a une certaine importance au point de vue des essais saccharimétriques optiques, car sa solution acide dévie le plan de polarisation à droite, et ses solutions alcalines à gauche.

La présence de l'acide aspartique dans le suc de betterave provient évidemment du dédoublement de l'asparagine, ce qui explique le dégagement continu d'ammoniaque que l'on observe toujours dans les traitements auxquels on soumet ce suc.

On a déjà plusieurs fois supposé dans le suc de betterave l'existence d'un alcaloïde ; l'auteur s'est occupé de cette recherche, et il est parvenu, en effet, à retirer de ce suc un alcaloïde nouveau, dont il ne donne encore que le mode de préparation et les propriétés principales. Pour l'obtenir, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique le suc récemment obtenu, puis on y ajoute du phosphotungstate de soude, on filtre le précipité qui se forme et on abandonne la liqueur filtrée au repos ; après huit ou dix jours, les parois du vase se tapissent de petits prismes aigus groupés en mamelons ; on décante alors, on lave les cristaux avec une petite quantité d'eau froide, puis on les traite par un lait de chaux ; la liqueur, séparée de l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, est alors soumise à l'évaporation, et le résidu repris par l'alcool absolu ; la liqueur alcoolique filtrée abandonne alors par l'évaporation de beaux cristaux qui constituent la nouvelle base. Celle-ci est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, sensiblement alcaline et douée d'une odeur musquée. Chauffée, elle donne des vapeurs ammoniacales et cyanhydriques, et finit par laisser un charbon volumineux. On peut aussi retirer cet alcaloïde des mélasses de betteraves.

Sur une nouvelle matière hydrocarbonée contenue dans les tubercules du topinambour, par MM. Georges VILLE et JOUHAN (1).

Les auteurs ont isolé du jus du topinambour, en traitant celui-ci plusieurs fois par l'alcool, une matière ressemblant à la dextrine,

(1) *Moniteur scientifique* (1866), n° 234, p. 836.

amorphe, soluble dans l'eau, d'une saveur douceâtre, mais ne réduisant pas la liqueur de Fehling, tandis qu'elle acquiert un pouvoir réducteur intense lorsqu'on la fait bouillir pendant quelques instants avec l'acide chlorhydrique.

De plus, une dissolution de cette nouvelle matière, qui a été nommée *lécoline*, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; mais lorsqu'elle a été soumise à l'action de l'acide chlorhydrique, elle exerce alors une déviation des plus intenses vers la gauche.

Ce produit, soumis à l'analyse, n'a pas donné d'azote.

Recherches sur les lichens et leurs dérivés,
par M. O. HESSE (1).

Suivant l'auteur, Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar et Ceylan fournissent des lichens appartenant à l'espèce *Rocella fuciformis* (Achardus); ceux du cap Vert appartiennent seuls à l'espèce *Rocella tinctoria* (de Candolle). M. Hesse n'admet pas, ainsi que le font MM. Schunck et Stenhouse, qu'on doive établir une nouvelle variété de *Rocella tinctoria* pour le lichen d'Angola. De nombreux essais lui ont fait voir que la *Rocella fuciformis* donne de l'érythrine seulement, et la *Rocella tinctoria* de l'acide lécanorique (2).

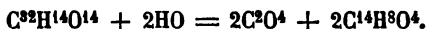
Acide lécanorique. — Le meilleur procédé d'extraction est le suivant : on laisse pendant quelque temps le lichen en contact avec de l'éther; en soumettant à la distillation le liquide obtenu, on a un résidu abondant, d'un blanc verdâtre. On traite celui-ci par un lait de chaux; on précipite la dissolution claire par l'acide sulfurique, et après avoir lavé le précipité à l'eau, on le fait dissoudre dans l'alcool. Par le refroidissement l'acide lécanorique se sépare sous forme de cristaux prismatiques (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 22. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866.

(2) Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par d'autres auteurs. M. Schunck a obtenu de l'acide érythrique en traitant les lichens d'Angola et de Madagascar par l'eau bouillante; M. Stenhouse, plus tard, a extrait du lichen d'Angola un acide qu'il appelle érythrique, mais dont les propriétés diffèrent de celles de l'acide de M. Schunck. M. Stenhouse a trouvé d'autres acides : l'acide alpha-orsellique dans le lichen de Lima, et l'acide beta-orsellique dans la *Rocella tinctoria* du Cap de Bonne-Espérance. Gerhardt et d'autres chimistes sont portés à croire que ces deux acides orselliques sont identiques, tandis que M. Strecker admet l'existence d'une combinaison d'acide beta-orsellique et de roccelinine. Suivant MM. Menschutkine et Lamparter (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 243), le lichen de Valparaiso ne renfermerait pas d'érythrine, mais un composé analogue, la beta-érythrine.

(3) Le traitement direct par le lait de chaux est moins avantageux, parce qu'on ne

L'acide purifié est traité par l'éther, en quantité insuffisante pour dissoudre toute la masse; on élimine ainsi une matière peu soluble dans l'éther. Après une dernière cristallisation dans l'alcool, l'acide lécanorique est pur. Desséché à 100° centigr., il présente la composition $C^{32}H^{14}O^{14}$; s'il n'a pas été porté à cette température, il renferme 2 équivalents d'eau. C'est en déterminant la quantité d'acide carbonique qui se forme pendant l'ébullition de l'acide lécanorique avec l'eau de baryte qu'on arrive à établir la formule; il se décompose, en effet, d'après l'équation suivante :



L'acide lécanorique a bien les propriétés que lui assigne M. Schunck; il n'y a de désaccord entre les deux auteurs qu'au sujet de la solubilité dans l'éther. 24 parties d'éther dissolvent 1 partie d'acide à 20°, tandis que M. Schunck a trouvé que 80 parties d'éther dissolvaient 1 partie d'acide à 15°,5. L'acide lécanorique fond à 153° en un liquide incolore, qui se décompose bientôt en dégageant de l'acide carbonique. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide obtenu par la dissolution de l'acide lécanorique dans l'eau de baryte, on obtient du lécanorate de baryte neutre qui se conserve quelque temps sans altération; un excès de baryte décompose assez promptement l'acide lécanorique.

On voit donc que l'acide carbonique peut servir à séparer l'acide lécanorique et l'érythrine. Une dissolution aqueuse de lécanorate de baryte, bouillie avec un excès de baryte, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique n'y produise plus de précipité gélatineux, laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide orsellique; il se produit en même temps du carbonate de baryte.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide lécanorique avec l'alcool, il se produit de l'orcine et de l'éther orsellique :



Par suite d'une réaction secondaire, due à la présence de l'eau dans l'alcool, une petite portion d'acide lécanorique se décompose de la manière suivante :



L'alcool amylique, dans des circonstances semblables, détermine des

parvient à séparer du précipité gélatineux d'acide lécanorique une substance colorante brune qu'au moyen de nombreuses cristallisations dans l'alcool.

décompositions analogues, et il se forme l'éther amylique correspondant.

Acide dibromolécaneurique, $C^{32}H^{12}Br^2O^{14}$. — On ajoute, par petites portions, une solution étherée de brome à une dissolution étherée d'acide lécanorique jusqu'à ce que le brome ne soit plus absorbé qu'avec difficulté; on évapore l'éther; on lave le résidu avec de l'eau et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant en ajoutant un peu de charbon animal. L'acide dibromolécaneurique cristallise en petits prismes blancs, insolubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que l'acide lécanorique. Sa solution alcoolique, qui est acide, est colorée en violet pourpre par le perchlorure de fer, en rouge de sang par le chlorure de chaux.

L'ammoniaque et l'eau de baryte fournissent des dissolutions; l'acide y est précipité, sous forme de flocons blancs, par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec un excès d'eau de baryte, il se produit du carbonate de baryte, du bromure de baryum et une substance jaune. L'acide dibromolécaneurique fond à 179° cent.; il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

Acide tétrabromolécaneurique, $C^{32}H^{10}Br^4O^{14}$. — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à une dissolution étherée d'acide lécanorique, il se forme à chaque fois un précipité jaune; on continue jusqu'à ce que le brome ne soit plus absorbé; on chasse l'éther; il reste une résine à laquelle on enlève l'acide bromhydrique au moyen de lavages à l'eau, et on extrait une matière cristalline au moyen de l'alcool dilué. On la purifie par des cristallisations dans l'alcool et l'on finit par obtenir des prismes d'un jaune pâle, fondant à 157° cent. environ, solubles dans l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et l'eau de baryte.

Un excès d'eau de baryte produit, à l'ébullition, du bromure de baryum, du carbonate et une substance résineuse jaune.

Erythrine. — Le meilleur procédé d'extraction de l'érythrine de la *Rocella fuciformis* est celui de M. Stenhouse (1).

On traite par un lait de chaux et on n'ajoute l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique que lorsqu'on s'est assuré par un essai préliminaire que l'acide carbonique précipite toute la matière chromogène. On trouve, en effet, quelquefois mélangé à la *Rocella fuciformis*, un autre lichen ressemblant à la *Rocella tinctoria* dont la matière chromogène n'est pas précipitée par l'acide carbonique; dans ce cas, il faut rejeter

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 57.

l'emploi de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et faire usage d'acide carbonique. L'auteur assigne à l'érythrine la même formule que M. de Luynes et M. Lamparter, savoir :



L'érythrine séchée à l'air renferme 3 equiv. d'eau; chauffée à 100° elle n'en contient plus. La formule du sel de plomb est



celle de la tribromérythrine desséchée à l'air

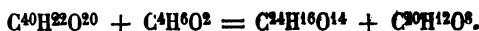


et desséchée à 100°

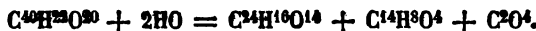


La présence de traces de matières étrangères abaisse le point de fusion de l'érythrine.

Lorsqu'on fait bouillir l'érythrine avec de l'alcool, il se produit de l'éther orsellique et de la picroérythrine :



L'alcool absolu détermine assez exactement cette réaction; mais elle est modifiée par la présence de l'eau, ainsi que le fait voir l'équation suivante :



L'action prolongée d'une température de 50° suffit déjà pour produire cette décomposition.

328 parties d'éther à 20° dissolvent 1 partie d'érythrine.

L'hydrate d'amyle transforme à l'ébullition l'érythrine en picroérythrine et orsellate d'amyle



Picroérythrine, $C^{24}H^{16}O^{14}$. — Le meilleur moyen de préparer la picroérythrine consiste à faire bouillir l'érythrine avec l'alcool amylique (1).

Lorsque la réaction est achevée, on chasse une partie de l'alcool amylique par la distillation et on verse le résidu, additionné d'eau, dans une capsule qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que les vapeurs ne présentent plus l'odeur de l'alcool amylique; il se précipite une huile

(1) Elle se produit aussi par l'action de la chaux ou de la baryte sur l'érythrine.

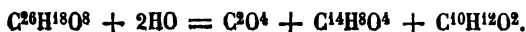
presque incolore consistant principalement en orsellate d'amylo. On laisse refroidir jusque vers 40°, et on porte sur un filtre humide. La liqueur filtrée laisse déposer des prismes blancs, soyeux, de picroérythrine, contenant 6 équiv. d'eau, qui peuvent être facilement éliminés; dans ce cas, les cristaux se transforment en une poudre blanche.

Acide orsellique. — On le prépare en faisant chauffer au bain-marie de l'érythrine avec de l'eau de baryte; lorsqu'il commence à se précipiter du carbonate de baryte, on examine de minute en minute, sur une petite portion de liquide, le précipité gélatineux déterminé par l'acide chlorhydrique; on met fin à la réaction au moment où ce dépôt cesse de se produire; on ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide orsellique.

4,5 parties d'éther à 20° dissolvent une partie d'acide. L'eau et l'alcool bouillants décomposent l'acide orsellique en acide carbonique et aricine.

Orsellate d'amylo $C^{16}H^{17}(C^{10}H^{11})O^8$. C'est un des produits de l'action de l'alcool amylique sur l'érythrine, ainsi qu'il a été dit plus haut. Il se présente d'abord sous forme d'une huile qui se prend bientôt en une masse cristalline qu'on exprime entre des doubles de papier Joseph jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus taché. Le résidu est dissous dans l'éther, traité par le carbonate de soude et décoloré par du charbon animal. On évapore la solution étherée et on obtient des cristaux qu'on exprime entre des doubles de papier buvard.

Les cristaux d'orsellate d'amylo sont des prismes blancs, d'un éclat vitreux, très-solubles dans l'éther et dans les alcools éthylique et amylique, insolubles dans l'eau froide, très-peu solubles dans l'eau bouillante. La dissolution alcoolique est neutre, colorable en violet pourpre par le perchlorure de fer et en rouge de sang par le chlorure de chaux. La dissolution ammoniacale est précipitée par l'acide chlorhydrique, l'orsellate est régénéré sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Le carbonate de soude dissout aussi l'orsellate amylique, mais moins facilement que l'orsellate éthylique. L'eau de baryte à l'ébullition produit la décomposition suivante :



L'orsellate d'amylo fond à 76° en donnant une huile incolore qui cristallise vers 68°. Chauffé davantage, il distille sans altération.

Acide dibromorsellique, $C^{16}H^6Br^2O^8$. — On ajoute par petites portions une solution étherée de brome à une dissolution étherée d'acide orsellique; on a soin d'attendre chaque fois l'absorption complète du

brome; lorsque la réaction se ralentit, on obtient par l'évaporation des cristaux d'acide dibromorsellique; on lave à l'eau pour éliminer BrH , on fait dissoudre dans l'alcool bouillant et on traite par le charbon animal. Par le refroidissement, on obtient des prismes colorés qu'on décolore par plusieurs cristallisations dans l'alcool aqueux. On obtient ainsi de petits prismes blancs, peu solubles dans l'eau chaude, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque et l'eau de baryte fournissent des dissolutions qui, à l'ébullition, donnent des carbonates et une substance jaune. Avec l'eau distillée bouillante il se dégage de l'acide carbonique et il se forme des cristaux incolores qui sont peut-être de la dibromorcine. La dissolution alcoolique rougit le tournesol bleu, est colorée en beau bleu foncé par le perchlorure de fer et en rouge de sang par le chlorure de chaux, donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc amorphe peu soluble dans l'acide acétique. L'azotate d'argent ne produit du bromure d'argent qu'après une ébullition prolongée; mais en présence de l'acide azotique la décomposition a lieu immédiatement.

La chaleur décompose l'acide dibromorsellique (1).

Dibromorsellate d'amyie. Il se forme lorsqu'on traite l'éther amylique comme on l'a fait pour obtenir le dibromorsellate d'éthyle; il constitue des prismes allongés blancs, fusibles à $73^{\circ},8$ C. en une huile incolore qui se concrète en cristaux à 47° C. environ. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniaque aqueuse. La dissolution alcoolique est neutre, mais donne, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc amorphe, insoluble dans l'alcool, dont la composition semble être :



Le perchlorure de fer et le chlorure de chaux se comportent avec l'éther dibromorsellique comme avec l'éther non bromé (2).

(1) On sait qu'en faisant agir le brome sur l'orsellate d'éthyle il se forme du dibromorsellate d'éthyle; lorsqu'on fait bouillir celui-ci avec de la baryte, il se forme du carbonate de baryte et il se dégage de l'alcool; on n'obtient pas de dibromorcine, car celle-ci se décompose en BrH et en une résine rouge (dioxycorcine?), soluble dans l'ammoniaque avec coloration rouge brunâtre, et qui se régénère par l'addition d'acide chlorhydrique. Cette résine durcit pendant le refroidissement en donnant une substance non volatile, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette résine a de l'analogie avec les composés que produit l'orcine en présence de certaines bases au contact de l'air, ou lorsqu'on la traite par l'acide azotique dilué.

(2) M. Grimaux (*Bull. de la Soc. chim.*, nouv. sér., 1865, t. III, p. 410) admet que l'acide orsellique, ne donnant qu'une seule série de sels, est triatomique et monobasique; l'auteur n'adopte pas cette interprétation; voici pourquoi : l'acide dibromorsellique est un produit de substitution de l'acide orsellique dans lequel trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des métaux et éléments jouant le

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Matières colorantes bleues et violettes, par **M. CARO** (1).

L'inventeur prépare ces nouvelles matières colorantes en faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution acide de rosaniline ou de rosaniline phénylique (violet ou bleu de rosaniline). Il se produit ainsi de nouveaux corps, analogues à ceux que M. Griess a fait connaître. Ces corps azotés sont soumis à une action réductrice, celle du protochlorure d'étain par exemple. Les solutions rouges que l'on obtient par ce moyen sont précipitées par la soude caustique; le précipité, dissous dans l'acide acétique, constitue les nouvelles matières colorantes : ce sont des bleus et des violets, solubles dans l'alcool, et donnant une teinture d'une fort belle nuance.

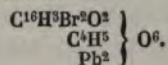
Vert d'aniline, par **MM. WANKLYN** et **PARAF** (2).

Nous avons rendu compte, dans un de nos derniers numéros (1866, t. VI, p. 504), du procédé de fabrication du vert d'aniline, breveté par MM. Poirrier et Chappat.

En faisant réagir un iodure ou un bromure alcoolique sur les violets de méthylaniline, d'aniline ou de rosaniline, on transforme ces matières colorantes en un nouveau produit, d'une belle couleur verte. On ne connaît pas les rapports qui pourraient exister entre ce vert et le vert produit par l'action des hyposulfites ou des polysulfures sur le bleu d'aniline.

MM. Wanklyn et Paraf ont pris un brevet sur le même sujet, postérieurement à MM. Poirrier et Chappat. Leur mode opératoire consiste à chauffer pendant trois heures à 110° un mélange formé de parties égales de rosaniline, d'alcool méthylique et d'un iodure alcoolique. Le produit de cette réaction est lavé au carbonate de sodium qui dis-

même rôle, ainsi que le fait voir, par exemple, le dibromorsellate d'éthyle et de plomb, dont la formule rationnelle est



M. Hesse pense donc que l'éther orsellique est un acide éthylé; son action sur les alcalis et la chaux viendrait à l'appui de cette manière de voir. (Réd.)

(1) Brevet n° 72732.

(2) Brevet n° 72880.

sout une petite quantité de matière colorante verte et laisse à l'état de sel insoluble la majeure partie du produit qui constitue, comme on sait, le violet connu dans le commerce sous le nom de *violet Hofmann*. On traite ce dernier par un alcali caustique, de manière à décomposer le sel et à mettre la base en liberté : on la sèche, on la pulvérise, et on recommence le traitement à l'iodure alcoolique ; une troisième opération identique transforme presque tout le violet en vert.

Ce produit, étant soluble dans une eau légèrement alcalisée par le carbonate de sodium, peut être, par ce moyen, facilement purifié des matières étrangères qui l'accompagnent, ainsi que du violet non transformé.

Sur la fabrication industrielle de la diazobenzine,
par MM. CARO et GRIESS (1).

On connaît les beaux travaux de M. Griess sur la nouvelle classe de combinaisons organiques dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par de l'azote. MM. Caro et Griess ont fait breveter le mode de préparation et les applications de ces corps, qui, par leurs diverses propriétés, pourront jouer un certain rôle dans l'industrie.

La diazobenzine, $C_6H_4Az_2$, est un composé très-explosif, capable peut-être de remplacer le fulminate de mercure.

On le prépare aisément par le procédé suivant : on mélange un équivalent de chlorhydrate d'aniline avec deux équivalents d'acide chlorhydrique, et on y ajoute par petites portions, et à froid, un équivalent d'azotite de calcium, en solution concentrée ; on abandonne ce mélange à lui-même jusqu'à ce qu'il se dégage de l'azote. A ce moment, la réaction est terminée ; il ne reste plus qu'à extraire de la solution la diazobenzine formée et à l'obtenir dans un état qui permette de la livrer au commerce. Les inventeurs sont arrivés à ce résultat en ajoutant, au produit de la réaction, une solution concentrée d'un équivalent de bichromate de potassium additionné d'un équivalent d'acide chlorhydrique.

Il se forme un précipité de chromate ou de chlorochromate de diazobenzine qu'on recueille et qui, séché avec précaution, constitue le nouvel agent explosif.

(1) Brevet n° 73286.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur l'origine de la force musculaire, par MM. A. FICK
et J. WISLICIENUS (1).

On s'accorde généralement à considérer le travail musculaire comme la conséquence des réactions chimiques dans l'économie; il est de plus très-probable que l'action chimique est un phénomène d'oxydation; mais on ne connaît pas au juste la nature des principes dont la combustion provoque la force musculaire. Playfair, Ranke et beaucoup d'autres savants admettent, *a priori*, que les matières protéiques azotées jouent dans ce cas le rôle actif.

MM. Fick et Wislicenus discutent la question de savoir si la combustion des principes non azotés ne devrait pas être prise en considération, bien que ces produits ne forment pas la masse la plus considérable du muscle, de même que dans une locomotive ce n'est pas le combustible qui domine en poids.

Les aliments combustibles (graisses et substances hydrocarbonées) de Liebig joueraient ainsi un double rôle, celui de développer de la chaleur et celui d'engendrer la force.

Déjà Edouard Smith a démontré que l'acide carbonique exhalé peut décupler lors d'une dépense de force musculaire, tandis que la quantité d'urée éliminée ne change pas.

Les auteurs, en analysant leur urine émise pendant l'ascension d'une montagne (Faulhorn), et en se fondant sur des calculs trop longs à détailler ici, et qui permettent de resserrer la question dans certaines limites, sont arrivés à démontrer la proposition suivante : la combustion des matières protéiques ne peut pas être la source exclusive de la force musculaire, car le travail extérieur mesurable a, dans deux expériences, dépassé de beaucoup la chaleur équivalente produite par la combustion des matières protéiques.

Recherches sur la composition des os dans les cas d'ostéomalacie,
par M. le doct. OTTO WEBER, à Heidelberg (2).

Dans l'ostéomalacie, le ramollissement du tissu osseux commence et s'étend progressivement à partir des parois des cellules et des canaux

(1) *Vierteljahrsschrift der Zürich. naturforschenden Gesellschaft*, t. x, p. 317.

(2) *Archiv. für patholog. anatomie und physiol. von R. Virchow*, t. xxxviii, p. 1.

médullaires riches en vaisseaux. On peut donc supposer que le tissu osseux perd ses sels calcaires sous l'influence d'un acide.

Des recherches antérieures de MM. Marchand, O. Schmidt et Otto Weber avaient démontré la présence de l'acide lactique dans les os en voie de ramollissement. Ce fait a été récemment révoqué en doute par M. R. Volkmann, qui s'appuie sur l'absence de réaction acide dans certains cas d'ostéomalacie.

M. Otto Weber a observé très-nettement la réaction acide du tissu médullaire osseux, dans deux cas prononcés de cette affection, et a pu préparer avec l'extrait aqueux de ce tissu des cristaux bien caractérisés de lactate de chaux et de lactate de zinc. Il a en même temps dosé le lactate de chaux et l'acide lactique libre, en neutralisant l'extrait aqueux par l'oxyde de zinc, évaporant à sec et reprenant par l'alcool chaud, et enfin en dosant la chaux et l'oxyde de zinc par les procédés connus.

100 parties de tissu humide ont fourni :

	I.	II.
Lactate de chaux	0,207	} 51,269
Acide lactique libre	1,312	
Eau et substances solubles	49,997	
Matière grasse	23,400	23,389
Poudre osseuse sèche	25,083	25,223

Formée de :

Carbonate de chaux	1,976	1,757
Phosphate de chaux	8,977	7,350
— de magnésie	0,987	0,079
Substance minérale	11,940	9,446
— organique	13,153	15,776

Il résulte de là que, dans les deux cas, la quantité de phosphate de chaux a notablement diminué.

ERRATA :

Page 94, ligne 6 : Au lieu de sulfate de sodium lisez sulfite de sodium.

Page 102, ligne 10 : Au lieu de 650 lisez 560.

Page 142, ligne 3 : Au lieu de amylène lisez amylurée.

Page 142, ligne 4 : Au lieu de amylurée lisez amylène.

Page 175, ligne 7 en remontant : Au lieu de au bain-marie, des cristaux, lisez au bain-marie, en présence de l'alcool, des cristaux.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 AVRIL 1867.

Présidence de M. Debray.

M. le PRÉSIDENT annonce que MM. FRITZSCHE et de FEHLING sont présents à la séance.

M. BERTHELOT expose une méthode générale pour la réduction et l'hydrogénation des corps au moyen de l'acide iodhydrique. Il étudie successivement ces phénomènes pour les corps gras proprement dits, les corps de la série aromatique, les corps azotés, les carbures complexes, et enfin les matières charbonneuses.

M. PHIPSON adresse deux notes, l'une sur *le magnétisme des fers oligistes*, l'autre sur *l'aimantation de quelques minéraux*.

Les pièces imprimées de la correspondance comprennent :

Mémoire sur la sursaturation, par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN, extrait des *Annales de Chimie et de Physique*.

Mémoires de la Société impériale des Sciences naturelles de Cherbourg, 1 volume; 1866.

Dans le cours du premier trimestre de 1866, la Société chimique de Paris a tenu plusieurs séances extraordinaires et publiques.

Le 28 février, M. HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE, membre de l'Institut, du Conseil de la Société, a fait une leçon sur *l'Affinité*.

Dans la séance du 8 mars, M. HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE a fait une deuxième leçon ayant pour titre : *Sur quelques phénomènes mécaniques qui accompagnent la combinaison des corps*.

Le 22 mars, M. P. SCHÜTZENBERGER, du Conseil de la Société, a fait une leçon sur *quelques faits qui se rattachent à l'histoire des matières colorantes*.

Le 29 mars, M. LE ROUX, répétiteur de physique à l'Ecole impériale polytechnique, professeur à l'Ecole du Conservatoire impérial des arts

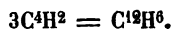
et métiers, a exposé ses recherches sur les courants thermo-électriques. Ces leçons seront publiées (1).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action réciproque des carbures d'hydrogène. — Synthèse du styrolène, de la naphthaline, de l'anthracène, par M. BERTHELOT.

La formation synthétique des carbures d'hydrogène peut être effectuée par deux modes généraux, savoir : la condensation de plusieurs molécules d'un carbure unique réunies en une seule, ou la combinaison réciproque de plusieurs carbures différents ; chacune de ces deux réactions générales peut, d'ailleurs, s'accomplir soit par l'addition pure et simple de la totalité des éléments, carbone et hydrogène, des corps mis en expérience, soit par l'addition du carbone, avec élimination partielle de l'hydrogène. Voici des exemples de ces diverses réactions :

1° La benzine se forme par la condensation de trois molécules d'acétylène réunies en une seule, c'est-à-dire par l'addition pure et simple de la totalité des éléments (2).



2° Le phényle prend naissance par la condensation de deux molécules de benzine réunies en une seule, c'est-à-dire par l'addition du carbone avec élimination partielle de l'hydrogène (3).



3° Le styrolène peut être obtenu par la combinaison réciproque de la benzine et de l'acétylène réunis en un seul composé, avec addition pure et simple de la totalité des éléments (4).



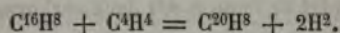
(1) La leçon de M. Dehéraïn relative à l'assimilation des matières minérales par les plantes, annoncée en séance pour le 26 avril, n'a pu avoir lieu par suite d'un deuil de famille.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479 (1866). — Voir le mémoire sur les polymères de l'acétylène, p. 303 du présent numéro du Bulletin.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 454 (1866). — *Bulletin de la Soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 274.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 467.

4° Enfin, j'établirai tout à l'heure (1) que la naphthaline est engendrée par la combinaison du styrolène et de l'éthylène, lesquels réunissent leur carbone, avec élimination partielle de leur hydrogène.



Ce qui donne un caractère particulier aux synthèses spéciales que je viens de rappeler, c'est qu'elles sont obtenues par la réaction directe des corps qui y figurent et par le seul jeu des affinités réciproques des carbures mis en expérience : ces carbures, dis-je, réagissent à l'état de liberté, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des réactions indirectes ou fondées sur les doubles décompositions.

J'ai déjà exposé dans le présent recueil une partie de ces résultats ; mais il me reste à développer deux ordres généraux de réactions que j'ai publiées jusqu'ici seulement sous forme résumée, je veux parler des actions réciproques entre les carbures d'hydrogène, et de la formation des polymères de l'acétylène. Le présent mémoire est consacré à la première de ces études. Il comprend les divisions suivantes :

I. Action de l'éthylène sur la benzine. Synthèse du styrolène.

II. Action de l'éthylène et de l'acétylène sur le styrolène. Synthèse de la naphthaline.

III. Action de la benzine sur le styrolène. Synthèse de l'anthracène.

IV. Action du formène sur la benzine.

V. Déplacements réciproques entre l'hydrogène, l'éthylène et la benzine.

VI. Statique des carbures pyrogénés.

Afin de faciliter l'intelligence des faits qui vont être exposés, je donnerai dès à présent le tableau suivant, lequel résume les relations établies par mes expériences entre un certain nombre de carbures d'hydrogène :

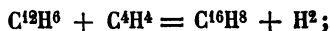
Benzine	$C^6H^2(C^4H^2)(C^4H^2)$ ou $C^{12}H^4(H^2)$.	Hydrure de phénylène.
Styrolène	$C^{12}H^4(C^4H^4)$ ou $C^{12}H^4(C^4H^2[H^2])$.	Ethylphénylène.
Phényle	$C^{12}H^4(C^{12}H^6)$ ou $C^{12}H^4(C^{12}H^4[H^2])$.	Hydr. de diphenylène.
Chrysène	$C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^{12}H^4])$.	Triphénylène.
Naphtaline	$C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$.	Diacétylphénylène.
Anthracène	$C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])$.	Acétylodiphenylène.

I. — Action de l'éthylène sur la benzine. Synthèse du styrolène.

L'action de l'éthylène sur la benzine est facile à réaliser, pourvu que l'on se place dans des conditions telles que la benzine et l'éthylène

éprouvent un commencement de décomposition : ce qui est une des conditions nécessaires pour le développement des réactions pyrogénées. (Voir p. 293 du présent mémoire.)

Le produit essentiel de l'union des deux carbures est le styrolène,



mais ce nouveau carbure est susceptible d'agir pour son propre compte sur l'éthylène d'une part, sur la benzine de l'autre; de là résultent divers carbures, formés consécutivement, et dont il sera également parlé tout à l'heure.

Voici les détails de l'expérience :

J'ai fait passer un mélange de vapeur de benzine et d'éthylène purs, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Les deux corps étaient maintenus, autant que possible, à volumes gazeux égaux; ils traversaient le tube avec une vitesse correspondant au passage d'un gramme de matière environ par minute. J'ai poursuivi l'expérience jusqu'à ce que j'eusse obtenu quelques centaines de grammes de produits, puis j'ai soumis les liquides condensés à une suite de rectifications systématiques.

La première rectification, opérée sur le liquide total, a fourni :

- 1° Un liquide volatil de 85 à 100°;
- 2° Un liquide volatil de 100 à 150°;
- 3° Un liquide volatil de 150 à 200°;
- 4° Un liquide volatil de 200 à 250°, lequel n'a pas tardé à laisser déposer des cristaux;
- 5° Une matière cristalline, de 250 à 300°;
- 6° Une matière cristalline, de 300 à 360°;
- 7° Divers produits solides et cireux, d'abord jaunes, puis orangés, volatils depuis 360° jusqu'au rouge.

Il est resté dans la cornue un charbon noir et boursoufflé, encore mélangé avec un carbure bitumineux.

J'ai repris ces divers produits et je les ai soumis à une seconde série de distillations.

1° et 2° *Benzine*. — Le premier liquide de la première série (85-100) a passé cette fois en totalité ou sensiblement au-dessous de 85° : c'est de la benzine échappée à la réaction. Elle renferme une quantité sensible de styrolène, entraîné par la vapeur de benzine, comme on peut s'en assurer au moyen de l'acide sulfurique.

Le deuxième liquide de la première série (100-150) distille cette fois en majeure partie au-dessous de 87°, en fournissant de la benzine;

Cependant, il a laissé une quantité notable de liquide qui ne passait pas encore à 100° et qui a été réunie au liquide suivant.

3° *Styrolène*. — Le troisième liquide de la première série (150-200) commence à bouillir vers 100°; il fournit d'abord un peu de benzine; mais le point d'ébullition s'élève bientôt à 140°, et il passe alors du *styrolène* sensiblement pur.

J'ai constaté tous les caractères de ce carbure intéressant (1), tels que le point d'ébullition (145°), l'odeur, l'action de l'acide sulfurique concentré (transformation en polymères), l'action de l'iode (transformation en polymères avec vif dégagement de chaleur) (2), l'action du brome (formation d'un bromure cristallisé); enfin, l'action si caractéristique de l'iodure de potassium ioduré, lequel forme un iodure de *styrolène* bien cristallisé, mais spontanément transformable en polymères et en iode au bout d'une heure ou deux.

Je rappellerai que pour observer cette réaction spécifique, il faut prendre une solution aqueuse et concentrée d'iode dans l'iodure de potassium; elle doit être à un degré tel qu'elle puisse être étendue d'eau, sans rien déposer. Pour faire l'essai du carbure, on introduit une goutte de *styrolène* dans un petit flacon fermé, puis 2 ou 3 cent. cubes d'iodure de potassium ioduré; on agite vivement pendant une minute, puis on verse dans le flacon 10 ou 15 centimètres d'eau et on agite de nouveau. Au bout de quelques instants, les cristaux d'iodure de *styrolène* apparaissent et la totalité du carbure se concrète en cristaux.

La réaction ne réussit qu'avec le carbure sensiblement pur, parce l'iodure de *styrolène* est très-soluble dans les carbures d'hydrogène. Elle exige le concours d'un excès d'iodure de potassium ioduré pour la même raison, car le *styrolène* en excès maintiendrait son iodure en dissolution. Enfin j'indique l'emploi d'un flacon fermé pour opérer la réaction, afin d'éviter toute illusion, telle que celle qui pourrait être produite par la présence d'un carbure cristallisé, la naphthaline, par exemple, dissous dans un liquide plus volatil, et se séparant à la suite de l'évaporation spontanée de ce liquide au contact de l'atmosphère.

L'iodure de *styrolène* peut être isolé, en décantant la liqueur aqueuse, et purifié, en le lavant avec une solution étendue d'acide sulfureux,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. vi, p. 294 (1866).

(2) J'ai observé que cette transformation polymérique, opérée sur le *styrolène* pyrogéné, est quelquefois précédée par l'apparition transitoire de cristaux d'iodure de *styrolène*; mais, en général, la transformation est immédiate.

laquelle enlève l'excès d'iode adhérent. Mais l'iodure de styrolène ne se conserve pas, et c'est là un nouveau caractère du styrolène. Cet iodure, maintenu en contact avec l'eau pure, ou même avec la solution dans laquelle il s'est formé, ne tarde pas à se décomposer en iode, qui se redissout, et en polystyrolène, qui se sépare sous forme résineuse; cette transformation ultime est, je le répète, très-caractéristique du styrolène.

Dans les opérations bien dirigées, le styrolène est le plus abondant des carbures formés par l'action réciproque de l'éthylène et de la benzine.

4° Le liquide recueilli d'abord entre 200 et 250° doit être décanté, pour le séparer des cristaux qui s'y sont déposés, et soumis à une seconde distillation; il fournit d'abord du *styrolène* à peu près pur, qui en forme environ la moitié. Puis il distille une certaine quantité de *naphthaline*. On la met à part et on la réunit au dépôt formé spontanément dans le liquide primitif.

5° *Naphthaline*. — La matière cristalline qui a passé d'abord entre 250 et 300° (première série) est exprimée et distillée. Elle fournit cette fois, entre 210 et 250°, une grande quantité de *naphthaline*. On réunit cette naphthaline avec celle du n° 4; on exprime le tout et on purifie le carbure par des cristallisations alcooliques.

On a vérifié les principales propriétés de la naphthaline : odeur, forme cristalline, point de fusion (79°), point d'ébullition (218°), formation de nitronaphthaline cristallisée, formation du picrate de naphthaline, etc. La proportion de la naphthaline ainsi isolée est moins considérable que celle du styrolène : je l'avais estimée trop haut dans mes premiers essais, pour l'avoir mal séparée du phényle.

6° *Phényle*. — Une matière cristalline passe après la naphthaline, vers 250°, dans la distillation du cinquième produit de la première série : c'est du *phényle*, fort abondant. Dès cette deuxième rectification, il peut être obtenu assez pur pour ne pas précipiter l'acide picrique, ce qui le différencie très-nettement de la naphthaline qui le précède et de l'acénaphène, carbure qui le suit. Je ferai observer que le phényle ne dérive pas de l'action réciproque entre la benzine et l'éthylène, mais uniquement de la benzine décomposée séparément.

7° *Acénaphène*. — Au-dessus de 260°, et au voisinage de ce degré (toujours dans la redistillation du cinquième produit de la première série), il passe un mélange de phényle et d'un nouveau carbure cristallisé, volatil vers 260°, et que je désignerai sous le nom d'*acénaphène*. Ce mélange peut être reconnu facilement, parce qu'il précipite

la solution alcoolique d'acide picrique lorsqu'on le dissout à chaud dans cette solution. Le précipité ne se forme pas toujours par simple refroidissement; mais il apparaît dans tous les cas, lorsqu'on évapore lentement la liqueur.

On obtient d'autre part un mélange de carbures analogues, en distillant de nouveau le sixième produit de la première série (300-360°), et en recueillant ce qui passe cette fois jusqu'à 300°.

On réunit les deux matières, on les exprime et on les distille une troisième fois, en rejetant les parties qui distillent avant 255° (lesquelles contiennent du phényle) et celles qui passent au-dessus de 270° (lesquelles contiennent de l'anthracène). Le produit est de l'acénaphène, mêlé avec beaucoup de phényle.

L'acénaphène est très-analogue au phényle; mais il s'en distingue par ce qu'il forme avec la solution alcoolique d'acide picrique un composé orangé, très-analogue au picrate de naphthaline, quoique plus soluble, et d'une teinte un peu plus foncée. Il précipite également le nouveau réactif de M. Fritzsche (dérivé nitré d'un carbure congénère de l'anthracène), avec formation de fines aiguilles jaune-orangé; caractère qui n'appartient ni au phényle, ni à la naphthaline, ni à l'anthracène.

On profite de la formation du picrate d'acénaphène pour séparer complètement ce carbure du phényle. A cette fin, on dissout à chaud le mélange dans 20 fois son poids d'alcool, en présence de 2 parties d'acide picrique. Pendant le refroidissement, le picrate d'acénaphène se dépose. On l'isole, on l'exprime, on le décompose par une solution aqueuse et tiède d'ammoniaque, on fait cristalliser le carbure obtenu dans l'alcool, et on le soumet à une dernière sublimation, en le plaçant dans une fiole dont le fond est chauffé à 100°. Mais après toutes ces purifications, la proportion du carbure précédent avait tellement diminué que je n'ai pas encore pu l'étudier d'une manière approfondie. (Voir p. 283 du présent mémoire.)

L'acénaphène formé aux dépens de la benzine et de l'éthylène est très-peu abondant au rouge vif, davantage au rouge blanc.

8° *Anthracène*.— Le sixième produit de la première série (300-360°), étant redistillé, fournit vers la fin de l'anthracène (1). Les premiers produits volatils au-dessus de 360° (première série), soumis à une nouvelle rectification, en fournissent également. J'ai purifié l'anthracène

(1) Je désigne sous ce nom le carbure que M. Anderson a extrait du goudron de houille, que M. Limpricht a préparé avec le toluène chloré et que j'ai obtenu moi-même dans une foule de réactions.

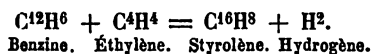
par des cristallisations dans l'alcool, et j'ai vérifié alors son point de fusion (vers 210°), son odeur, sa cristallisation, enfin la formation spécifique du picrate d'anthracène.

Quant aux autres produits volatils au-dessus de 360°, ils sont analogues au chrysène et au benzérythrène; mais je ne les ai pas soumis à une étude approfondie. Les gaz renferment de l'éthylène, de l'acétylène, de l'hydrogène, etc.

Tels sont les produits fournis par la réaction de l'éthylène sur la benzine. Au contraire, je n'ai pas obtenu trace des homologues de la benzine. Dans cette réaction, il ne se forme pas non plus en proportion notable des carbures intermédiaires entre la benzine et le styrolène, ou bien entre le styrolène et la naphthaline, etc.

Je vais maintenant énumérer les divers carbures signalés ci-dessus, en indiquant leur proportion relative et les relations qu'ils présentent avec les carbures primitifs mis en réaction. En effet, non-seulement tous ces carbures sont formés en vertu d'une même loi génératrice, savoir la combinaison de l'éthylène et de la benzine avec perte d'hydrogène, mais ils dérivent tous régulièrement, et par une suite méthodique de réactions susceptibles d'être reproduites séparément, d'un premier carbure fondamental, le styrolène : c'est ce carbure d'hydrogène dont la formation représente la réaction principale. Développons le détail de ces réactions.

1° Le *styrolène*, $C^{16}H^8$, est formé en vertu d'une réaction simple et régulière, à savoir l'union de l'éthylène et de la benzine, à volumes gazeux égaux, avec élimination d'un égal volume d'hydrogène :



En d'autres termes, le styrolène peut être regardé comme dérivé de la benzine, par substitution de l'éthylène à l'hydrogène :



Si l'on envisage la benzine comme jouant dans la plupart de ses réactions le rôle d'un carbure complet, tandis que l'éthylène est un carbure incomplet du premier ordre, $C^4H^4(-)$, on sera conduit à envisager le styrolène comme jouant également le rôle d'un carbure incomplet du premier ordre,



Une telle constitution s'accorde en effet avec les propriétés de ce carbure, lequel fixe par union directe son volume de brome, Br^2 , son

volume d'acide chlorhydrique, HCl, et même, comme je le montrerai bientôt, son volume d'hydrogène, H². Elle concorde également avec la propriété du styrolène de se changer en polymères dans une multitude de circonstances, puisque les corps incomplets possèdent seuls cette propriété.

Le styrolène formé au moyen de l'éthylène et de la benzine représente la formation la plus abondante (1) dans les expériences bien dirigées, soit au rouge vif, soit au rouge blanc. On conçoit d'ailleurs que la proportion de ce carbure doive varier, parce qu'il est susceptible d'exercer des actions secondaires sur l'éthylène et sur la benzine, comme il va être dit tout à l'heure.

La formation du styrolène au moyen de l'éthylène est conforme soit à la formation de ce même styrolène dans la réaction de la benzine sur l'acétylène (2) et dans la condensation polymérique de l'acétylène (3), soit au dédoublement du styrolène en benzine et acétylène (4). J'insisterai particulièrement sur la reproduction de l'éthylène et de la benzine (5) par le styrolène mêlé d'hydrogène, parce que cette réaction est réciproque avec celle qui engendre le styrolène au moyen de l'éthylène et de la benzine. C'est là une circonstance fondamentale, car elle explique en grande partie pourquoi la totalité de l'éthylène et de la benzine ne se changent pas en styrolène et hydrogène : les deux réactions inverses se limitent l'une l'autre. Entre les quatre corps que je viens de nommer, il s'établit un véritable équilibre, comparable à celui des réactions étherées, et qui joue un rôle essentiel dans la formation des carbures pyrogénés.

La relation entre l'éthylène et la benzine d'une part, le styrolène d'autre part, présente un tel caractère de nécessité que le styrolène prend naissance toutes les fois qu'une vapeur susceptible de fournir de l'éthylène se trouve portée à la température rouge, en présence de la benzine. Ainsi un mélange de benzine et d'hydrure d'amylène, au rouge, fournit précisément les mêmes carbures que l'éthylène et la benzine, et cela malgré la complication plus grande de la formule de l'hydrure d'amylène.

(1) En faisant abstraction de la benzine non décomposée, et du phényle, produit par la benzine seule, indépendamment de l'éthylène.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 466 (1866).

(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479 (1866). Voir le mémoire sur les polymères de l'acétylène, dans ce numéro du Bulletin, p. 307.

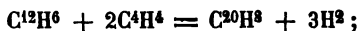
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 463 (1866).

(5) *Même recueil*, p. 464.

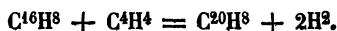
Mais s'il en est ainsi, le styrolène doit exister dans tous les liquides formés aux dépens des matières organiques complexes chauffées au rouge et maintenues pendant quelque temps à cette température. C'est ce que j'ai vérifié en effet sur le goudron de houille : cette matière renferme une certaine quantité de styrolène (1). Si ce carbure n'a pas été signalé plus souvent jusqu'ici, c'est parce qu'il est détruit dans les traitements industriels, en raison de l'emploi de l'acide sulfurique comme agent purificateur des liquides pyrogénés.

Les carbures qui accompagnent le styrolène et que je viens de signaler parmi les produits dérivés de la benzine et de l'éthylène, sont engendrés par ce même styrolène et en vertu de réactions consécutives, comme il va être dit.

2° Soit d'abord la *naphthaline*. Elle est formée par la réaction de 2 volumes d'éthylène sur 1 volume de benzine :

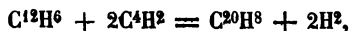


mais cette réaction n'est pas immédiate, et l'union des 2 molécules d'éthylène s'opère successivement. Une première molécule se combine à la benzine et engendre le styrolène ; puis ce dernier carbure, agissant pour son propre compte sur une seconde molécule d'éthylène, engendre à son tour la naphthaline :



Cette filiation des phénomènes sera démontrée tout à l'heure (p. 285).

La naphthaline prend également naissance en grande quantité, lorsque l'on fait passer à travers un tube rouge un mélange de benzine et d'acétylène,



réaction qui s'explique de même par une première formation de styrolène, suivie d'une réaction du styrolène sur l'acétylène :



on le démontrera plus loin.

3° Le *phényle* dérive de la benzine décomposée isolément (2); il est donc inutile d'y insister.

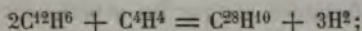
4° L'*acénaphène* n'a pas encore été l'objet d'une étude suffisante, pour que son origine puisse être rigoureusement établie. Cependant

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 296 (1866).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. IX, p. 454.

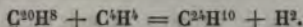
je suis porté à regarder ce carbure comme dérivé de la réaction de 3 molécules d'éthylène sur 1 molécule de benzine, ou plutôt comme formé par la réaction d'une molécule de naphthaline sur 1 molécule d'éthylène. Ce serait alors un produit tertiaire dans la présente expérience et représenté probablement par la formule $C^{24}H^{10}$ (1). Je me propose de revenir sur ce carbure (2).

5° Enfin l'*anthracène*, est formé par l'union de 2 volumes de benzine et de 1 volume d'éthylène,



mais cette formation, pas plus que celle de la naphthaline, ne s'opère

(1) L'acénaphène semble formé aux dépens de la naphthaline et de l'éthylène, en vertu d'une équation analogue à celle qui dérive le styrolène de la benzine, telle que la suivante :



Ce serait un isomère du phényle, mais avec une constitution différente :



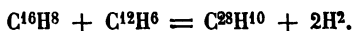
(2) Un carbure très-analogue et probablement identique avec l'acénaphène se rencontre dans le goudron de houille. On peut l'isoler, soit en soumettant à une suite de rectifications l'anthracène brut, de façon à isoler le carbure définitivement volatil, vers 260 à 270°. On l'obtient également par une suite de rectifications des liquides fournis par l'essorage de l'anthracène brut; il se dépose, par le refroidissement, du liquide définitivement volatil entre 270 et 290°. Ce carbure, une fois complètement purifié, se distingue très-nettement de tous les carbures lamelleux du goudron de houille par sa forme cristalline, car il affecte la forme de longs et beaux prismes incolores, aiguillés et aplatis, terminés aux deux bouts par deux biseaux. Ces cristaux peuvent également être obtenus par l'évaporation spontanée des solutions du carbure dans l'alcool ou dans la benzine. Mais le meilleur moyen pour les purifier consiste à les sublimer lentement, en les plaçant au fond d'une fiole chauffée à 100°.

Le carbure fond vers 80 ou 85°, et se solidifie vers 60°. Sa solution alcoolique saturée à froid précipite lentement la solution alcoolique d'acide picrique, en formant de belles aiguilles orangées, entourées de courtes ramifications. Avec le nouveau réactif de M. Fritzsche, il se produit soit des lamelles rhomboïdales jaunes, soit de jolies aiguilles jaunes, groupées en faisceaux. Ces aiguilles affectent parfois une teinte orangée qui se communique à la liqueur et disparaissent en grande partie pendant l'évaporation de leur eau-mère : phénomènes qui s'observent également avec le carbure suivant.

Enfin, un autre carbure, qui me semble identique à celui du goudron de houille, peut être formé synthétiquement, en faisant passer dans un tube rouge un mélange d'éthylène et de naphthaline. Le produit brut de la réaction, étant distillé une première fois, fournit entre 300 et 360° une masse pâteuse, qui ne tarde pas à se hérissier d'une efflorescence de longs prismes brillants, incolores, aplatis, aiguillés, tous pareils à l'acide benzoïque sublimé. Ces cristaux offrent à peu près le même point de fusion que le carbure du goudron de houille. Ils peuvent être purifiés de la même manière en les sublimant à 100°. Leur solution dans l'alcool ou dans la benzine reproduit des cristaux pareils. Elle précipite de même la solution alcoolique d'acide picrique. Enfin ce carbure fournit également des aiguilles jaunes avec le nouveau réactif de M. Fritzsche.

Je compte revenir, dans un travail spécial, sur ces divers carbures.

immédiatement aux dépens des deux carbures générateurs. En réalité, la benzine et l'éthylène produisent d'abord du styrolène, et c'est ce dernier qui, réagissant à son tour sur une autre molécule de benzine, engendre l'anthracène, comme il sera établi plus loin (p. 288).



On voit que toutes les formations secondaires, telles que celles de la naphthaline et de l'anthracène, peuvent être ramenées à celle du styrolène, soit par les formules, soit par les expériences qui vont être développées.

Mais auparavant, je crois utile d'insister sur les relations générales qui existent entre les divers carbures que je viens de signaler et les corps générateurs. En effet, la formation de ces carbures a lieu par addition du carbone de 1, 2, 3 équivalents d'éthylène, avec celui de 1, 2, 3, etc., équivalents de benzine, et sans qu'il soit nécessaire, pour expliquer la formation de quelqu'un d'entre eux, d'invoquer la séparation d'une certaine quantité de carbone libre. Le carbone libre qui se produit dans les réactions pyrogénées n'intervient donc pas en général dans la formation des composés les plus simples engendrés par ces réactions, pas plus qu'il n'intervient dans les réactions opérées par voie humide. C'est là une circonstance essentielle et contraire aux opinions que l'on s'était faites jusqu'ici sur l'action que la température rouge exerce sur les principes organiques.

En réalité, les réactions opérées à cette température sont tout aussi simples et tout aussi régulières que les réactions opérées par voie humide, telles que les oxydations, par exemple, pourvu que l'on remonte jusqu'à leur loi génératrice et jusqu'à leur mécanisme véritable. Cette simplicité des relations, qui caractérise les réactions opérées à la température rouge, est liée étroitement avec un fait capital et sur lequel j'ai déjà appelé l'attention (1), à savoir que le charbon ne représente pas un corps simple comparable à l'hydrogène et aux autres gaz parfaits : mais au contraire c'est un élément extrêmement condensé, assimilable, par ses propriétés et son origine, à un carbure d'hydrogène très-compliqué. Quand le charbon prend naissance, il représente le résultat ultime de la combinaison successive d'un grand nombre de molécules de carbures d'hydrogène, opérée avec une élimination toujours croissante d'hydrogène. Bref, le charbon est en quelque sorte un polymère très-élevé du véritable élément carbone,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 475.

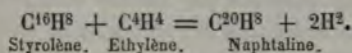
tel que cet élément peut être conçu existant dans les composés simples : acide carbonique, oxyde de carbone, formène, etc.

II. — Action de l'éthylène et de l'acétylène sur le styrolène. Synthèse de la naphthaline.

En faisant passer la vapeur de styrolène mélangée d'éthylène à travers un tube rouge, et en procédant comme il a été dit pour la réaction de la benzine sur l'éthylène, j'ai obtenu deux produits principaux et très-prédominants, savoir la naphthaline et la benzine (1).

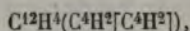
La benzine résulte de la décomposition isolée du styrolène, carbure moins stable que la benzine et la plupart des autres carbures pyrogénés. J'ai déjà exposé ailleurs cette décomposition (2).

La naphthaline, au contraire, dérive de la réaction directe de l'éthylène sur le styrolène, à volumes gazeux égaux :

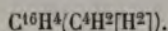


On peut représenter cette réaction d'une manière plus intelligible en décomposant la formule de la naphthaline, de façon à mettre en évidence les résidus de la molécule benzénique et des deux molécules éthyléniques qui ont concouru à constituer la naphthaline.

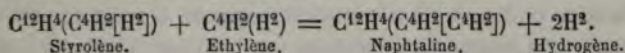
Il suffit d'écrire la formule de la naphthaline de la manière suivante :



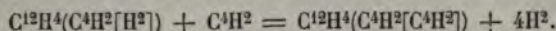
laquelle implique deux substitutions successives, l'une de H^2 par C^4H^4 dans la benzine (formation du styrolène), l'autre de H^2 par C^4H^2 dans le styrolène lui-même,



La formation de la naphthaline au moyen du styrolène et de l'éthylène peut, dès lors, être représentée par l'équation :



J'ai également obtenu la naphthaline en faisant passer à travers un tube rouge un mélange de styrolène et d'acétylène :



(1) Il se forme en outre un peu d'anthracène, produit par une réaction secondaire, celle de la benzine sur le styrolène; cette réaction est développée plus loin.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. ix, p. 463.

Mais cette expérience est beaucoup plus délicate que la précédente, parce qu'il n'est guère possible d'opérer sur un grand volume d'acétylène, tandis que l'éthylène peut être préparé aisément en quantités illimitées.

La formule



attribuée ici à la naphthaline, est conforme à la formation de ce carbure, dans toutes les circonstances où il se manifeste. Ceci mérite quelques développements.

Par exemple, cette constitution explique fort bien la production de la naphthaline telle que je l'ai observée aux dépens de l'acétylène soumis à l'action de la chaleur rouge. En effet, la benzine étant un polymère de l'acétylène et se formant abondamment par l'action ménagée de la chaleur sur ce carbure, on comprend aisément comment la naphthaline prend naissance par l'action directe de la chaleur sur l'acétylène, puisque la benzine et l'acétylène ne tardent pas à se trouver en présence dans ces conditions.

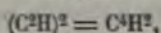
L'analogie de cette formation avec les expériences développées dans la page précédente devient plus étroite encore, si l'on observe que la naphthaline prend également naissance dans les expériences exécutées dans une cloche courbe sur l'acétylène. En effet, dans cette dernière circonstance, la benzine est formée d'abord en abondance et comme produit principal; c'est cette benzine qui réagit ensuite sur l'excès d'acétylène non transformé. Elle engendre par une première synthèse le styrolène, lequel se retrouve, en effet, en quantité notable dans les produits condensés. Enfin, ce styrolène, agissant sur l'excès d'acétylène, engendre la naphthaline par une dernière réaction. Toutes les formations sont donc faciles à prévoir et à interpréter.

Ces expériences rendent compte également de la formation pour ainsi dire universelle de la naphthaline, aux dépens des corps soumis à l'influence prolongée de la température rouge. Il suffit en effet de remarquer que l'action de la benzine sur l'éthylène, c'est-à-dire de deux carbures qui se rencontrent partout, et plus généralement les métamorphoses successives de l'acétylène, expliquent la formation de la naphthaline.

La formule de la naphthaline démontrée plus haut explique encore la formation de ce carbure dans la décomposition du toluène; j'ai démontré, en effet (1), que la naphthaline prend naissance dans

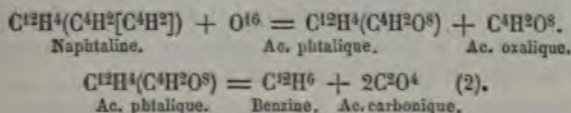
(1) *Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. VII, p. 224 et 225 (1867).*

cette circonstance par suite de l'union du résidu benzénique, C^2H^4 , avec quatre résidus forméniques $(C^2H)^4$; or, le résidu forménique, C^2H , se double en devenant libre pour constituer l'acétylène, comme

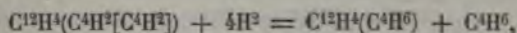


je l'ai établi en 1862 et 1864 (1).

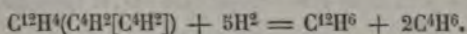
On explique également par là comment la naphthaline, étant oxydée, perd du premier coup 4 équivalents de carbone, sous forme d'acide oxalique, pour former l'acide phthalique, $C^{16}H^6O^8$, capable de se séparer ensuite en benzine et acide carbonique :



Je suis même parvenu à dédoubler successivement la naphthaline par hydrogénation (3), de façon à la changer d'abord en éthylbenzine et hydrure d'éthylène :



et même en benzine et hydrure d'éthylène :



La capacité de saturation de la naphthaline, c'est-à-dire son aptitude à s'unir par voie d'addition au chlore, au brome, etc., est également une conséquence de sa formule rationnelle; mais je préfère développer ce point dans le mémoire sur la *théorie des corps polymères*, p. 348.

Terminons par une dernière remarque : on sait que Laurent a observé de nombreuses isoméries dans l'étude des dérivés chlorés et nitrés de la naphthaline. Or ces isoméries et beaucoup d'autres analogues peuvent être expliquées et prévues par la théorie que je viens de développer. Étant donnée la formule de la naphthaline $C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$, il pourra arriver que l'action du réactif, du chlore par exemple, opérant soit par addition, soit par substitution, se porte de préférence sur l'un des trois résidus hydrocarbonés écrits dans cette formule, ou bien sur deux résidus à la fois, ou même sur les trois simultanément. De là résulteront de nombreuses isoméries, dont la théorie permet

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 285 (1864).

(2) On sait par les recherches de MM. Depouilly que cette élimination d'acide carbonique peut s'opérer en deux phases, la première engendrant l'acide benzoïque. (*Bulletin de la Soc. chimique*, t. III, p. 463 et 469 [1865].)

(3) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

de tracer le tableau. Je ferai observer en passant que l'isomérisie de l'alizarine avec l'acide oxynaphtalique représente probablement l'une des applications de la même théorie.

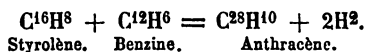
Quoi qu'il en soit, la constitution de la naphthaline paraît établie d'une manière décisive par les expériences synthétiques qui viennent d'être développées.

III. — Action de la benzine sur le styrolène. Synthèse de l'anthracène.

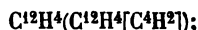
La réaction de la benzine et du styrolène, dirigés à travers un tube rouge, a fourni comme produit principal et abondant de l'anthracène, et comme produits accessoires de la naphthaline (1), un carbure analogue au phényle, et quelques carbures moins volatils.

On n'observe pas la formation des homologues de la benzine.

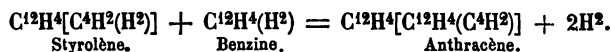
L'anthracène offre les propriétés ordinaires; il fournit des lamelles bleues avec le nouveau réactif de M. Fritzsche. Ce carbure résulte de la réaction directe du styrolène sur la benzine,



L'anthracène peut donc être représentée par la formule rationnelle



laquelle, introduite dans l'équation, conduit à la relation que voici :



On voit que la formation de l'anthracène est semblable à celle de la naphthaline; un résidu de benzine, à la place d'un résidu d'éthylène, fait toute la différence entre ces deux carbures :



La formation de l'anthracène, dans la réaction de l'éthylène sur la benzine, se trouve donc expliquée, puisque cette réaction fournit d'abord du styrolène : dans un cas comme dans l'autre, l'anthracène dérive de la réaction successive de deux molécules de benzine sur une molécule d'éthylène, avec séparation d'hydrogène.

(1) Cette dernière formation se rattache à la réaction du styrolène sur l'hydrogène produit dans la réaction principale, laquelle donne lieu à de l'éthylène et à de la benzine : l'éthylène réagit à son tour sur le styrolène pour former de la naphthaline.

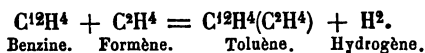
La formation de l'anthracène aux dépens du toluène (1) rentre dans une interprétation analogue, puisque l'anthracène dérive alors de deux molécules de toluène, c'est-à-dire de deux molécules de benzine et de l'association de deux résidus forméniques, équivalant à un résidu éthylénique.

Enfin, par divers essais, j'ai réussi à mettre en évidence l'anthracène comme formé en petite quantité lors de la condensation polymérique de l'acétylène dans une cloche courbe; l'anthracène résulte, dans cette circonstance, de la réaction de la benzine sur l'acétylène, laquelle benzine engendre d'abord du styrolène; puis, agissant de nouveau sur le styrolène, la benzine en transforme une certaine partie en anthracène. L'anthracène représente donc, dans cette circonstance, un produit tertiaire.

D'après ces faits, on aperçoit clairement l'enchaînement des réactions pyrogénées qui donnent naissance à l'anthracène dans tous les produits formés sous l'influence prolongée de la température rouge; la formation pour ainsi dire universelle de ce carbure, aussi bien que celle de la naphthaline, demeure expliquée par les expériences synthétiques.

IV. — Action du formène sur la benzine.

Après avoir fait agir l'éthylène sur la benzine, j'ai essayé la même réaction entre la benzine et le formène. *A priori*, cette réaction semblait devoir conduire à la synthèse directe des homologues de la benzine :



Mais le formène se comporte autrement que l'éthylène. Ni au rouge, ni au rouge-blanc, soit dans un tube de porcelaine, soit dans un tube rempli de tournures de fer, il n'y a action réciproque. Dans ces diverses circonstances, on obtient toujours les produits de décomposition de la benzine isolée, auxquels vient s'ajouter un à deux dix-millièmes de naphthaline. Cette dernière dérive d'ailleurs du formène; car elle se produit aussi, et dans la même proportion, lors de la décomposition isolée du formène. Elle résulte évidemment de la formation préalable de l'acétylène aux dépens du formène, formation que j'ai constatée il y a longtemps.

C'est seulement en portant la température jusqu'au blanc éblouissant (ramollissement de la porcelaine) que j'ai pu modifier, légèrement

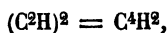
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 224 (1867).

ment d'ailleurs, la réaction de la chaleur sur un mélange de benzine et de formène, de façon à obtenir, à côté des carbures dérivés de la benzine pure, quelques centièmes d'anthracène :

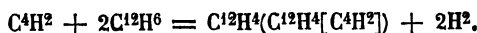


Cette formation est comparable à celle de l'anthracène aux dépens du toluène (1).

Elle s'explique si l'on observe que le formène, à une haute température, fournit de l'acétylène,



dont l'association avec la benzine constitue l'anthracène,



Ici, comme dans tant d'autres circonstances, l'acétylène établit le passage entre les dérivés de l'éthylène et ceux du formène; ce passage s'opère, toutes les fois que la molécule foménique se double, par suite de l'élimination d'un nombre impair d'équivalents d'hydrogène.

La différence qui se manifeste entre les réactions de l'éthylène et celles du formène sur la benzine, me paraît liée avec la constitution thermochimique de ces deux carbures, le premier étant formé avec absorption et le second avec dégagement de chaleur. J'ai développé ce point de vue dans le présent recueil (t. VII, p. 122), et j'ai montré, en partant de ces idées, comment, à défaut de la réunion directe des carbures libres, l'union du formène naissant et de la benzine naissante pouvait, au contraire, être réalisée par voie pyrogénée, de façon à engendrer précisément les homologues de la benzine (même recueil, t. VII, p. 116).

V. — Déplacements réciproques entre l'hydrogène, l'éthylène et la benzine.

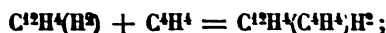
Je me propose de développer maintenant la théorie des déplacements réciproques qui peuvent être opérés, à la température rouge, entre l'hydrogène, l'éthylène (ou l'acétylène) et la benzine, dans les carbures tels que :

La benzine	$C^{12}H^4(H^2),$	
Le styrolène	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)],$	
La naphthaline	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)],$	ou $C^{16}H^6(C^4H^2),$
Le phényle	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)],$	
Le chrysène	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)],$	ou $C^{24}H^8(C^{12}H^4),$
Et enfin l'anthracène	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)],$	ou $C^{16}H^6(C^{12}H^4),$

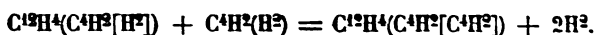
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 224 (1867).

carbures dont j'ai établi précédemment la constitution par la méthode des synthèses pyrogénées. Cette constitution trouve une nouvelle confirmation dans les expériences qui suivent.

J'ai déjà démontré le déplacement direct de l'hydrogène libre dans la benzine, avec formation du styrolène,



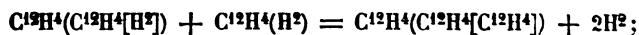
ce même déplacement, opéré par l'acétylène, dans le styrolène, donne lieu à la formation de la naphthaline :



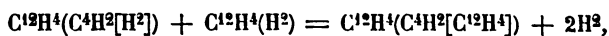
Le déplacement de l'hydrogène par la benzine libre, dans la benzine elle-même, produit le phényle :



par le résidu $C^{12}H^4$ de la benzine, dans le phényle, il donne naissance au chrysène :

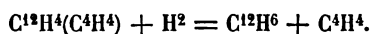


le déplacement de l'hydrogène, par ce même résidu, $C^{12}H^4$, dans le styrolène :



explique la formation correspondante de l'anthracène.

Enfin, le déplacement de l'éthylène par l'hydrogène, dans le styrolène, reproduit la benzine :



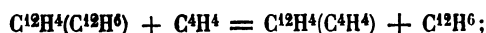
Tous ces déplacements, je le répète, s'opèrent directement, sur les corps libres, et par la seule influence de la chaleur.

Pour compléter le tableau de ces réactions, il reste à examiner l'action de l'éthylène sur le phényle, sur le chrysène et sur l'anthracène; l'action de la benzine sur la naphthaline; enfin l'action de l'hydrogène libre sur le chrysène, sur la naphthaline et l'anthracène.

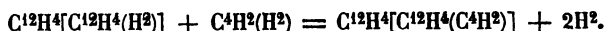
1° *Réactions de l'éthylène.* — Les réactions de l'éthylène sont des plus remarquables, car elles donnent lieu à des déplacements directs de benzine.

1. *Ethylène et phényle* : $C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)]$.

Le mélange de ces deux carbures, dirigé à travers un tube rouge, produit d'une part de la benzine et du styrolène (déplacement de la benzine par l'éthylène) :



et d'autre part, en proportion également considérable, de l'anthracène et de l'hydrogène (déplacement de l'hydrogène par l'acétylène) :



Une portion du phényle demeure inattaquée, remarque qui s'applique à toutes les réactions qui vont suivre.

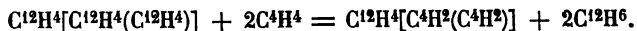
L'existence de ces divers carbures a été établie par le système d'épreuves développé dans les premières parties de ce mémoire, et sur lequel je crois superflu de revenir.



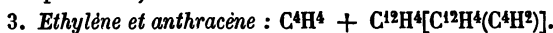
Il y a déplacement de benzine et formation d'anthracène, produit principal,



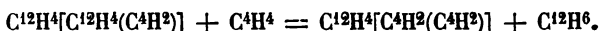
et d'un peu de naphthaline, produit secondaire,



Cette dernière formation doit être regardée comme une conséquence de la première, comme il va être dit.



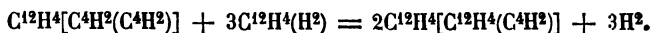
Il y a déplacement de benzine et formation d'une grande quantité de naphthaline :



2° *Réactions de la benzine*.— La plupart de ces réactions ont été déjà exposées. Je me bornerai à citer ici l'action de la benzine sur la naphthaline.



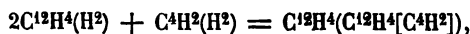
Au rouge vif, pas d'action réciproque sensible, la benzine se décomposant séparément. Au rouge blanc, formation abondante d'anthracène



Cette formation peut être regardée comme la résultante de deux actions successives ou simultanées. En vertu de la première, la benzine déplace l'éthylène dans la naphthaline et forme une première molécule d'anthracène,



En vertu de la deuxième action, deux molécules de benzine réagissent sur l'éthylène dont il vient d'être question, pour engendrer d'abord du styrolène, puis de l'anthracène,

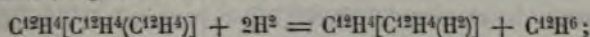


conformément à des réactions que j'ai développées séparément (p. 280-283).

3° *Réactions de l'hydrogène.*— Les réactions de l'hydrogène sont moins caractérisées, pour la plupart, que celles de l'éthylène. J'ai montré, par exemple, que le phényle, en présence de l'hydrogène, se décompose en benzine et chrysène, sans que l'hydrogène intervienne. Mais il en est autrement, comme je l'ai déjà établi, avec le styrolène, et, comme on va le voir, avec divers autres carbures.

1. *Hydrogène et chrysène* : $H^2 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]$.

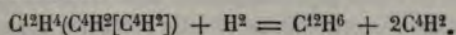
Il se produit une grande quantité de benzine et une proportion notable de phényle. Le phényle résulte d'une substitution d'hydrogène à la benzine (ou plutôt au résidu $C^{12}H^4$) :



la benzine dérive en partie de cette même réaction, en partie de la décomposition secondaire du phényle en benzine et chrysène. Il est facile de concevoir que le résultat définitif de cet ensemble de réactions tend à être le même que celui de l'action inverse exercée par la chaleur rouge sur la benzine, laquelle action développe des carbures identiques. Dans un cas comme dans l'autre, un équilibre se produit entre la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène, équilibre en vertu duquel la benzine domine dans la substance distillée, le phényle venant ensuite et le chrysène étant le produit le moins abondant.

2. *Hydrogène et naphthaline* : $H^2 + C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$.

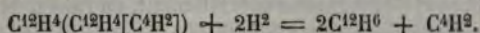
L'hydrogène ne réagit guère sur la naphthaline, ce carbure demeurant presque inaltéré; cependant on obtient au rouge vif un peu de benzine et d'acétylène :



Pour constater cette formation de benzine, on dirige les gaz de la réaction à travers l'acide nitrique fumant; puis on change la nitrobenzine en aniline, etc. (Voir ce recueil, t. vi, p. 293, 1866.)

3. *Hydrogène et anthracène* : $H^2 + C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])$.

La réaction est encore plus difficile à réaliser que la précédente; toutefois on obtient encore des traces de benzine et d'acétylène :



D'après les faits qui viennent d'être exposés, les actions entre les carbures pyrogénés que j'étudie en ce moment, et qui sont les plus stables des carbures connus, se réduisent à une loi très-simple, laquelle permet de prévoir tous les phénomènes, à savoir : l'échange réciproque

de tracer le tableau. Je ferai observer en passant que l'isomérisie de l'alizarine avec l'acide oxynaphtalique représente probablement l'une des applications de la même théorie.

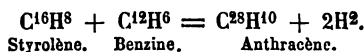
Quoi qu'il en soit, la constitution de la naphthaline paraît établie d'une manière décisive par les expériences synthétiques qui viennent d'être développées.

III. — Action de la benzine sur le styrolène. Synthèse de l'anthracène.

La réaction de la benzine et du styrolène, dirigés à travers un tube rouge, a fourni comme produit principal et abondant de l'anthracène, et comme produits accessoires de la naphthaline (1), un carbure analogue au phényle, et quelques carbures moins volatils.

On n'observe pas la formation des homologues de la benzine.

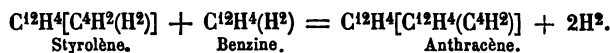
L'anthracène offre les propriétés ordinaires; il fournit des lamelles bleues avec le nouveau réactif de M. Fritzsche. Ce carbure résulte de la réaction directe du styrolène sur la benzine,



L'anthracène peut donc être représentée par la formule rationnelle



laquelle, introduite dans l'équation, conduit à la relation que voici :



On voit que la formation de l'anthracène est semblable à celle de la naphthaline; un résidu de benzine, à la place d'un résidu d'éthylène, fait toute la différence entre ces deux carbures :



La formation de l'anthracène, dans la réaction de l'éthylène sur la benzine, se trouve donc expliquée, puisque cette réaction fournit d'abord du styrolène : dans un cas comme dans l'autre, l'anthracène dérive de la réaction successive de deux molécules de benzine sur une molécule d'éthylène, avec séparation d'hydrogène.

(1) Cette dernière formation se rattache à la réaction du styrolène sur l'hydrogène produit dans la réaction principale, laquelle donne lieu à de l'éthylène et à de la benzine : l'éthylène réagit à son tour sur le styrolène pour former de la naphthaline.

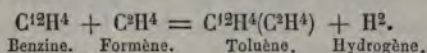
La formation de l'anthracène aux dépens du toluène (1) rentre dans une interprétation analogue, puisque l'anthracène dérive alors de deux molécules de toluène, c'est-à-dire de deux molécules de benzine et de l'association de deux résidus forméniques, équivalant à un résidu éthylénique.

Enfin, par divers essais, j'ai réussi à mettre en évidence l'anthracène comme formé en petite quantité lors de la condensation polymérique de l'acétylène dans une cloche courbe; l'anthracène résulte, dans cette circonstance, de la réaction de la benzine sur l'acétylène, laquelle benzine engendre d'abord du styrolène; puis, agissant de nouveau sur le styrolène, la benzine en transforme une certaine partie en anthracène. L'anthracène représente donc, dans cette circonstance, un produit tertiaire.

D'après ces faits, on aperçoit clairement l'enchaînement des réactions pyrogénées qui donnent naissance à l'anthracène dans tous les produits formés sous l'influence prolongée de la température rouge; la formation pour ainsi dire universelle de ce carbure, aussi bien que celle de la naphthaline, demeure expliquée par les expériences synthétiques.

IV. — Action du formène sur la benzine.

Après avoir fait agir l'éthylène sur la benzine, j'ai essayé la même réaction entre la benzine et le formène. *A priori*, cette réaction semblait devoir conduire à la synthèse directe des homologues de la benzine :



Mais le formène se comporte autrement que l'éthylène. Ni au rouge, ni au rouge-blanc, soit dans un tube de porcelaine, soit dans un tube rempli de tournures de fer, il n'y a action réciproque. Dans ces diverses circonstances, on obtient toujours les produits de décomposition de la benzine isolée, auxquels vient s'ajouter un à deux dix-millièmes de naphthaline. Cette dernière dérive d'ailleurs du formène; car elle se produit aussi, et dans la même proportion, lors de la décomposition isolée du formène. Elle résulte évidemment de la formation préalable de l'acétylène aux dépens du formène, formation que j'ai constatée il y a longtemps.

C'est seulement en portant la température jusqu'au blanc éblouissant (ramollissement de la porcelaine) que j'ai pu modifier, légère-

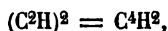
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 224 (1867).

ment d'ailleurs, la réaction de la chaleur sur un mélange de benzine et de formène, de façon à obtenir, à côté des carbures dérivés de la benzine pure, quelques centièmes d'anthracène :



Cette formation est comparable à celle de l'anthracène aux dépens du toluène (1).

Elle s'explique si l'on observe que le formène, à une haute température, fournit de l'acétylène,



dont l'association avec la benzine constitue l'anthracène,



Ici, comme dans tant d'autres circonstances, l'acétylène établit le passage entre les dérivés de l'éthylène et ceux du formène; ce passage s'opère, toutes les fois que la molécule foménique se double, par suite de l'élimination d'un nombre impair d'équivalents d'hydrogène.

La différence qui se manifeste entre les réactions de l'éthylène et celles du formène sur la benzine, me paraît liée avec la constitution thermochimique de ces deux carbures, le premier étant formé avec absorption et le second avec dégagement de chaleur. J'ai développé ce point de vue dans le présent recueil (t. VII, p. 122), et j'ai montré, en partant de ces idées, comment, à défaut de la réunion directe des carbures libres, l'union du formène naissant et de la benzine naissante pouvait, au contraire, être réalisée par voie pyrogénée, de façon à engendrer précisément les homologues de la benzine (même recueil, t. VII, p. 116).

V. — Déplacements réciproques entre l'hydrogène, l'éthylène et la benzine.

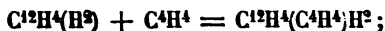
Je me propose de développer maintenant la théorie des déplacements réciproques qui peuvent être opérés, à la température rouge, entre l'hydrogène, l'éthylène (ou l'acétylène) et la benzine, dans les carbures tels que :

La benzine	$C^{12}H^4(H^2),$	
Le styrolène	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)],$	
La naphthaline	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)],$	ou $C^{16}H^6(C^4H^2),$
Le phényle	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)],$	
Le chrysène	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)],$	ou $C^{24}H^8(C^{12}H^4),$
Et enfin l'anthracène	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)],$	ou $C^{16}H^6(C^{12}H^4),$

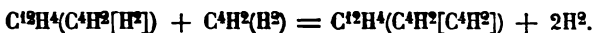
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 224 (1867).

carbures dont j'ai établi précédemment la constitution par la méthode des synthèses pyrogénées. Cette constitution trouve une nouvelle confirmation dans les expériences qui suivent.

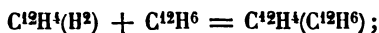
J'ai déjà démontré le déplacement direct de l'hydrogène libre dans la benzine, avec formation du styrolène,



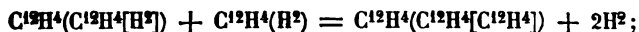
ce même déplacement, opéré par l'acétylène, dans le styrolène, donne lieu à la formation de la naphthaline :



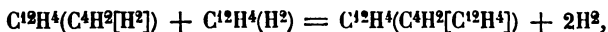
Le déplacement de l'hydrogène par la benzine libre, dans la benzine elle-même, produit le phényle :



par le résidu $C^{12}H^4$ de la benzine, dans le phényle, il donne naissance au chrysène :

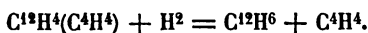


le déplacement de l'hydrogène, par ce même résidu, $C^{12}H^4$, dans le styrolène :



explique la formation correspondante de l'anthracène.

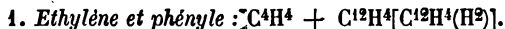
Enfin, le déplacement de l'éthylène par l'hydrogène, dans le styrolène, reproduit la benzine :



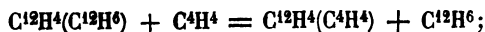
Tous ces déplacements, je le répète, s'opèrent directement, sur les corps libres, et par la seule influence de la chaleur.

Pour compléter le tableau de ces réactions, il reste à examiner l'action de l'éthylène sur le phényle, sur le chrysène et sur l'anthracène; l'action de la benzine sur la naphthaline; enfin l'action de l'hydrogène libre sur le chrysène, sur la naphthaline et l'anthracène.

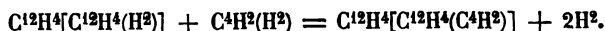
1° *Réactions de l'éthylène.* — Les réactions de l'éthylène sont des plus remarquables, car elles donnent lieu à des déplacements directs de benzine.



Le mélange de ces deux carbures, dirigé à travers un tube rouge, produit d'une part de la benzine et du styrolène (déplacement de la benzine par l'éthylène) :



et d'autre part, en proportion également considérable, de l'anthracène et de l'hydrogène (déplacement de l'hydrogène par l'acétylène) :



Une portion du phényle demeure inattaquée, remarque qui s'applique à toutes les réactions qui vont suivre.

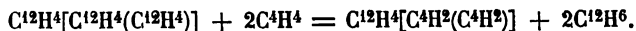
L'existence de ces divers carbures a été établie par le système d'épreuves développé dans les premières parties de ce mémoire, et sur lequel je crois superflu de revenir.

2. *Ethylène et chrysène* : $C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]$.

Il y a déplacement de benzine et formation d'anthracène, produit principal,



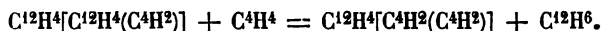
et d'un peu de naphthaline, produit secondaire,



Cette dernière formation doit être regardée comme une conséquence de la première, comme il va être dit.

3. *Ethylène et anthracène* : $C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]$.

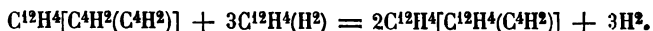
Il y a déplacement de benzine et formation d'une grande quantité de naphthaline :



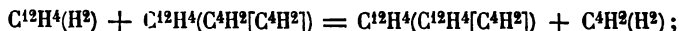
2° *Réactions de la benzine*.— La plupart de ces réactions ont été déjà exposées. Je me bornerai à citer ici l'action de la benzine sur la naphthaline.

Benzine et naphthaline : $C^{12}H^6 + C^{20}H^8$.

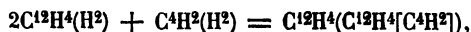
Au rouge vif, pas d'action réciproque sensible, la benzine se décomposant séparément. Au rouge blanc, formation abondante d'anthracène



Cette formation peut être regardée comme la résultante de deux actions successives ou simultanées. En vertu de la première, la benzine déplace l'éthylène dans la naphthaline et forme une première molécule d'anthracène,



En vertu de la deuxième action, deux molécules de benzine réagissent sur l'éthylène dont il vient d'être question, pour engendrer d'abord du styrolène, puis de l'anthracène,

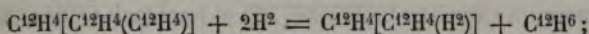


conformément à des réactions que j'ai développées séparément (p. 280-283).

3° *Réactions de l'hydrogène*.— Les réactions de l'hydrogène sont moins caractérisées, pour la plupart, que celles de l'éthylène. J'ai montré, par exemple, que le phényle, en présence de l'hydrogène, se décompose en benzine et chrysène, sans que l'hydrogène intervienne. Mais il en est autrement, comme je l'ai déjà établi, avec le styrolène, et, comme on va le voir, avec divers autres carbures.

1. *Hydrogène et chrysène* : $H^2 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]$.

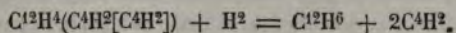
Il se produit une grande quantité de benzine et une proportion notable de phényle. Le phényle résulte d'une substitution d'hydrogène à la benzine (ou plutôt au résidu $C^{12}H^4$) :



la benzine dérive en partie de cette même réaction, en partie de la décomposition secondaire du phényle en benzine et chrysène. Il est facile de concevoir que le résultat définitif de cet ensemble de réactions tend à être le même que celui de l'action inverse exercée par la chaleur rouge sur la benzine, laquelle action développe des carbures identiques. Dans un cas comme dans l'autre, un équilibre se produit entre la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène, équilibre en vertu duquel la benzine domine dans la substance distillée, le phényle venant ensuite et le chrysène étant le produit le moins abondant.

2. *Hydrogène et naphthaline* : $H^2 + C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$.

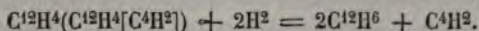
L'hydrogène ne réagit guère sur la naphthaline, ce carbure demeurant presque inaltéré; cependant on obtient au rouge vif un peu de benzine et d'acétylène :



Pour constater cette formation de benzine, on dirige les gaz de la réaction à travers l'acide nitrique fumant; puis on change la nitrobenzine en aniline, etc. (Voir ce recueil, t. vi, p. 293, 1866.)

3. *Hydrogène et anthracène* : $H^2 + C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])$.

La réaction est encore plus difficile à réaliser que la précédente; toutefois on obtient encore des traces de benzine et d'acétylène :



D'après les faits qui viennent d'être exposés, les actions entre les carbures pyrogénés que j'étudie en ce moment, et qui sont les plus stables des carbures connus, se réduisent à une loi très-simple, laquelle permet de prévoir tous les phénomènes, à savoir : l'échange réciproque

entre l'hydrogène, la benzine et l'éthylène, échange réglé par les masses relatives de ces trois corps. A l'éthylène, on peut d'ailleurs substituer l'acétylène libre dans la plupart des cas, toute réaction opérée par l'éthylène libre avec séparation d'hydrogène pouvant être également, en principe, effectuée par l'acétylène; mais l'éthylène est d'un emploi plus commode.

Les carbures qui interviennent dans ces échanges se partagent en trois groupes, savoir :

1^{er} groupe : La benzine $C^{12}H^4(H^2)$ et l'éthylène $C^4H^2(H^2)$, dans lesquels l'hydrogène peut être échangé contre un volume égal de benzine : d'où résultent les carbures du second groupe, dérivés de 2 molécules des carbures primitifs.

2^o groupe : Le styrolène $C^{12}H^4(C^4H^2[H^2])$ et le phényle $C^{12}H^4(C^{12}H^4[H^2])$, dans lesquels 2 volumes d'hydrogène s'échangent contre 1 volume d'éthylène ou de benzine, c'est-à-dire 1 volume d'hydrogène contre 1 volume d'acétylène ou du résidu benzénique $C^{12}H^4$ (phénylène) correspondant : de là résultent les carbures du troisième groupe.

3^o groupe : Il comprend le chrysène $C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^{12}H^4])$, l'anthracène $C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])$ et la naphthaline $C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$, dérivés de 3 molécules des carbures primitifs.

Tels sont les carbures que j'ai principalement étudiés. Mais, en réalité, les réactions ne s'arrêtent pas là. Au même titre que la benzine, dérivée de 3 molécules d'acétylène, fonctionne à son tour comme une molécule unique dans les échanges signalés ci-dessus, au même titre, dis-je, chacun des carbures secondaires et tertiaires que je viens d'énumérer peut être envisagé comme une molécule unique et donner lieu à de nouveaux carbures plus complexes, mais toujours formés suivant une loi analogue à la précédente. A cette catégorie appartiennent, en effet, les derniers carbures obtenus par l'action de la chaleur sur la benzine, tels que le benzérythréne et le bitumène, lesquels dérivent évidemment de plus de 3 molécules de benzine; il en est de même de plusieurs des carbures qui se forment dans l'action de l'éthylène sur la benzine, tels que l'acénaphène, et probablement aussi certains des carbures volatils au-dessus de 360°.

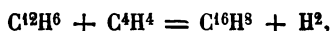
La naphthaline et l'anthracène spécialement, en raison de leur grande stabilité, paraissent propres à fournir de nouveaux points de départ, ou plutôt de nouveaux relais, à la condensation progressive des molécules hydrocarbonées. En effet, l'éthylène réagit au rouge sur la naphthaline, l'acénaphène paraît être le premier produit de cette réaction (voir plus haut, p. 283). L'anthracène semble de même le point de dé-

part d'une série d'homologues, tels que la paranaphtaline, le ré-tène, etc. (1). On prévoit ainsi tout un nouvel ordre de transformations, comparables à celles que j'expose en ce moment et produites en vertu des mêmes lois générales.

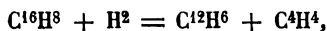
VI. *Statique des carbures pyrogénés.*

1. Les réactions que j'expose en ce moment offrent un caractère **extrêmement** remarquable, celui de se limiter les unes les autres, en vertu d'une théorie analogue à la statique des réactions étherées et à celle des dissociations. Jamais la décomposition des carbures primitifs n'est complète dans ces expériences, résultat qui s'explique par la possibilité de régénérer lesdits carbures au moyen des produits directs ou médiateurs de leur décomposition. Plusieurs cas se présentent ici.

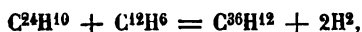
2. Tantôt les deux réactions inverses sont également possibles, à la même température, sous la seule condition de modifier les proportions relatives des corps réagissants. Ainsi la réaction de l'éthylène libre sur la benzine forme de l'hydrogène et du styrolène,



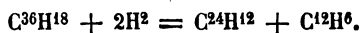
tandis que l'hydrogène et le styrolène reproduisent de l'éthylène et de la benzine,



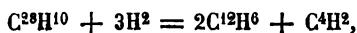
De même la benzine, en se substituant à l'hydrogène dans le phényle, engendre le chrysène,



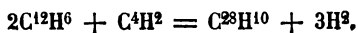
tandis que le chrysène, traité par l'hydrogène, reproduit le phényle et la benzine,



De même encore l'anthracène et l'hydrogène fournissent de la benzine et de l'acétylène,



dont la réaction inverse reproduit l'anthracène,



Dans ces trois couples de réactions, il y a réciprocité exacte : par conséquent aucune d'elles ne pourra s'accomplir jusqu'au bout, se trouvant arrêtée à un certain terme par la réaction inverse des produits auxquels elle donne naissance.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 46 (1867).

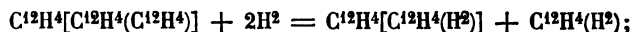
Un tel équilibre peut se développer entre trois corps seulement : par exemple, entre la benzine, l'acétylène et le styrolène, les deux premiers corps formant par simple addition le styrolène,



lequel se décompose d'autre part en benzine et acétylène,



c'est là un phénomène analogue à la dissociation d'un composé binaire. Mais le plus souvent l'équilibre s'établit entre quatre corps distincts, comme il arrive dans les réactions opposées de l'hydrogène sur le chrysène et du phényle sur la benzine :



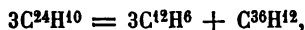
ce phénomène est comparable à l'équilibre des réactions étherées.

3. Tels sont les cas les plus simples qui puissent se présenter. Mais l'équilibre des réactions pyrogénées est d'ordinaire plus compliqué : au lieu de se développer entre les substances primitives et les corps qu'elles engendrent directement, l'équilibre exige souvent le concours des produits de la décomposition de ces derniers corps. Ceci mérite quelque attention, comme étant plus général : en effet, sur les neuf couples de réactions que l'on peut imaginer *a priori* et que j'ai réalisés par expérience entre les carbures pyrogénés étudiés dans ce mémoire, il en est six qui ne sont pas susceptibles de réciprocité directe et qui cependant sont limités par des conditions statiques nettement définies. Quelques exemples vont mettre ces conditions en lumière.

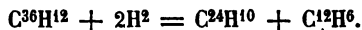
4. La benzine engendre du phényle et de l'hydrogène,



lesquels, étant mis en présence, n'ont pas donné lieu à une réaction inverse. Mais le phényle, d'un côté, s'est décomposé en partie en benzine et chrysène,

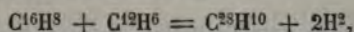


et le chrysène, d'autre part, traité par l'hydrogène, a reproduit le phényle et la benzine :

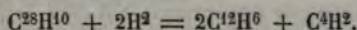


Or c'est l'ensemble de ces deux dernières réactions qui limite la transformation de la benzine en phényle et hydrogène. L'équilibre existe ici entre quatre corps, savoir : la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène, liés par un système de trois réactions.

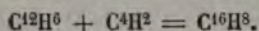
5. Autre exemple. La benzine, en réagissant sur le styrolène, engendre de l'anthracène et de l'hydrogène,



tandis que l'anthracène, traité par l'hydrogène, ne reproduit guère que de la benzine et de l'acétylène,

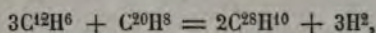


Cependant la première réaction est limitée, parce que la benzine et l'acétylène ont la propriété de s'unir en formant un peu de styrolène :

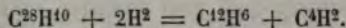


L'équilibre existe ici entre cinq corps, savoir : la benzine, le styrolène, l'anthracène, l'hydrogène et l'acétylène, liés par un système de trois réactions.

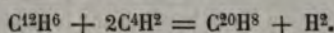
6. Citons un dernier résultat. La benzine réagit sur la benzine, avec formation d'anthracène et d'hydrogène,



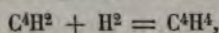
tandis que l'anthracène, traité par l'hydrogène, reproduit surtout de la benzine et de l'acétylène :



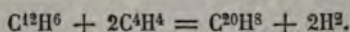
Il n'y a pas réciprocité entre les deux réactions. Mais la nécessité d'une limite apparaît si l'on remarque que, d'après les faits observés dans la condensation de l'acétylène, la benzine et l'acétylène peuvent reproduire une certaine proportion de naphthaline :



On peut encore faire intervenir l'éthylène, ce gaz se formant dans la réaction de l'acétylène sur l'hydrogène,



et ayant la propriété constatée d'engendrer la naphthaline par sa réaction sur la benzine,



On envisage ici un équilibre développé entre six corps, savoir : la benzine, la naphthaline, l'anthracène, l'hydrogène, l'acétylène et l'éthylène, liés par un système de quatre réactions.

Ainsi donc, dans toutes les combinaisons et décompositions de carbures pyrogénés que j'étudie en ce moment, il existe un cycle formé

de réactions observables, lesquelles établissent entre les phénomènes une réciprocité directe ou médiate, et par conséquent une limitation réciproque.

Pour mieux définir cette limitation, entrons dans quelques détails.

7. Dans les conditions où les réactions se développent, on observe constamment une circonstance caractéristique, à savoir que chacun des carbures réagissants éprouverait, s'il était isolé, un commencement de décomposition. Il y a plus : mes observations relatives à la décomposition de l'hydrure d'éthylène, à celle du styrolène, etc., tendent à établir que les produits résultant de la décomposition d'un carbure, mis en présence à l'état isolé, possèdent une certaine tendance à se recombiner. Or, étant réalisée cette circonstance d'une décomposition commençante et limitée par la tendance inverse des produits à se recombiner, il est facile de comprendre comment l'introduction d'un nouveau corps, hydrogène ou carbure, dans le système, change les conditions d'équilibre et détermine au sein du carbure primitif la substitution partielle du nouveau corps à quelqu'un des produits qui résulteraient de la décomposition spontanée dudit carbure primitif.

8. La liaison qui existe entre la décomposition spontanée d'un carbure et les substitutions qu'il peut éprouver, sous l'action directe de l'hydrogène ou des autres hydrocarbures, est surtout mise en évidence par la diversité des températures nécessaires pour provoquer les réactions. Par exemple, les réactions de l'éthylène sur la benzine, sur le styrolène, sur le phényle, ont lieu au rouge vif, parce que ces divers carbures à l'état isolé sont décomposés en partie à cette température. Au contraire, la réaction de la benzine sur la naphthaline, carbure plus stable que les précédents, ne s'est exercée qu'au rouge-blanc dans mes expériences. Le formène, plus stable encore, n'a commencé à être attaqué par la benzine, d'une manière sensible, que vers la température du ramollissement de la porcelaine.

La naphthaline et l'anthracène sont plus stables que les autres carbures envisagés dans ce mémoire, car ils peuvent être chauffés au rouge dans des tubes de verre scellés, sans éprouver d'altération sensible ; tandis que le phényle, l'éthylène, le styrolène et même la benzine commencent à se décomposer dans cette condition. Aussi les déplacements qui donnent naissance à la naphthaline et à l'anthracène, c'est-à-dire ceux de la benzine et de l'hydrogène par l'éthylène ou l'acétylène, sont-ils infiniment plus faciles que les déplacements inverses : circonstance qui me paraît expliquer la faible proportion rela-

tive du styrolène dans les huiles de goudron de houille et les résultats négatifs auxquels j'ai été arrivé jusqu'ici, relativement à la présence du phényle dans le même goudron, bien que la présence d'une certaine quantité de ce carbure y soit très-vraisemblable. Les carbures les plus stables sont donc les types complets et mixtes, dérivés à la fois de la benzine et de l'éthylène.

9. Cependant le phényle et le styrolène, bien qu'ils commencent à se décomposer dès la température rouge, peuvent subsister et même prendre naissance soit au rouge-blanc, soit au point de ramollissement de la porcelaine, et sans doute plus haut encore; mais c'est à la double condition de se trouver en présence d'un excès des produits qui résultent de leur décomposition et d'être entraînés à mesure dans une région plus froide. Ainsi l'action de la chaleur sur la benzine fournit également du phényle et du chrysène, depuis le rouge naissant jusqu'au blanc éblouissant. Les proportions relatives des divers produits ne sont même guère modifiées par une variation aussi énorme de température, constance comparable à celle qui caractérise les réactions éthérées. Les produits fournis par la benzine ne sont même que peu modifiés par la présence de la limaille de fer, de la vapeur d'eau, du formène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique.

Ce qui change surtout dans les réactions des carbures pyrogénés, c'est la quantité absolue des produits volatils, par suite de la résolution totale en charbon et hydrogène d'une portion des carbures, portion qui va croissant avec la température.

J'ai déjà insisté sur cette séparation du charbon, envisagée comme le produit ultime d'une série de condensations successives (1); c'est précisément à ce titre que la séparation du charbon n'intervient pas pour troubler les réactions les plus simples.

Tous ces faits fournissent une preuve catégorique du caractère déterminé des relations qui existent entre les carbures pyrogénés et leurs générateurs.

10. Jusqu'ici, et pour plus de simplicité, j'ai envisagé les réactions pyrogénées en les distribuant par couples réciproques; mais en réalité elles sont presque toujours compliquées, quoique soumises aux mêmes règles générales, parce qu'elles résultent de la superposition de plusieurs réactions simples.

Dès que ces trois corps, hydrogène, acétylène et benzine, se trouvent en présence, toutes leurs combinaisons tendent à prendre naissance

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. vi, p. 285 (1866).

d'une manière nécessaire; l'équilibre réel se produit donc entre ces trois corps et les carbures dérivés, éthylène, phényle, styrolène, chrysène, naphthaline, anthracène, intervenant chacun avec un coefficient relatif à sa masse, et qui dépend en outre de la température et de la durée des réactions.

11. Il y a plus : on peut concevoir toute cette statique d'une façon plus générale encore, et comme rapportée au seul acétylène, générateur commun de tous les autres carbures. J'ai montré, en effet, que la simple et directe condensation de l'acétylène engendre la benzine, le styrolène, la naphthaline, l'anthracène : ce qui s'explique par suite du développement successif et simultané des réactions exposées dans ce mémoire. En effet, l'acétylène condensé engendre la benzine; uni à la benzine, il produit le styrolène; uni au styrolène, il produit la naphthaline; enfin, le styrolène et la benzine engendrent l'anthracène. Toutes les fois que l'acétylène prend naissance à une haute température, et l'on sait combien sa production est générale, tous les carbures précédents tendent donc à apparaître d'une manière nécessaire. S'il est plus clair d'envisager séparément la formation graduelle de chacun des carbures pyrogénés et leurs actions réciproques, cependant il est utile de rappeler en terminant que l'acétylène est leur générateur universel, et qu'il reparaît dans toutes leurs décompositions, conformément aux principes généraux de la réciprocité qui existe entre les méthodes d'analyse et les méthodes de synthèse.

Ainsi s'explique la formation de la benzine, de la naphthaline, de l'anthracène, etc., dans tant de réactions pyrogénées. Mais, bien que ces carbures se produisent d'une manière nécessaire, leur proportion sera généralement très-faible dans les réactions que l'on a coutume d'envisager, parce que leurs générateurs, acétylène ou benzine, ne prennent naissance d'ordinaire qu'en petite proportion et comme produits secondaires ou tertiaires, dérivés des réactions principales qui se développent régulièrement aux dépens des principes définis soumis aux actions décomposantes.

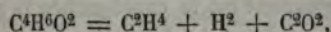
Cherchons, par exemple, comment ces mêmes carbures prennent naissance dans la décomposition de l'alcool à une haute température. L'alcool donne naissance à une quantité notable d'eau et d'éthylène :



mais cet éthylène ne représente qu'une fraction du carbone de l'alcool primitif, une autre portion s'étant séparée en formène et en acide carbonique,

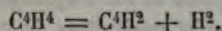


et une autre portion encore s'étant changée en formène, hydrogène et oxyde de carbone,



etc., etc. Ce sont là les réactions simples, régulières, primitives.

Maintenant, l'éthylène, sous l'influence de la température même à laquelle il se produit, se décompose en partie en acétylène et hydrogène,



Or l'acétylène a la propriété de s'unir directement à l'hydrogène libre pour constituer de l'éthylène; il devra donc se produire un certain équilibre entre ces trois corps, éthylène, acétylène et hydrogène, équilibre qui limite à chaque instant la production de l'acétylène à une fraction déterminée de l'éthylène. Mais celui-ci ne représente déjà qu'une fraction du carbone de l'alcool primitif; on conçoit dès lors que l'acétylène, produit du second degré par rapport à l'alcool, ne pourra représenter qu'une faible proportion de son carbone.

Maintenant c'est cet acétylène qui doit concourir à la formation de la benzine et des carbures condensés; une partie se change peu à peu en benzine, benzine que j'ai réellement observée dans la décomposition de l'alcool. La réaction, à la longue, déterminerait la métamorphose d'une portion considérable de l'acétylène, mais jamais de la totalité. La proportion de benzine rapportée au carbone de l'alcool primitif représentera donc une fraction encore plus petite que la proportion correspondante d'acétylène.

Enfin, cette benzine à son tour doit réagir sur une portion de l'acétylène pour engendrer la naphthaline, avec séparation d'hydrogène. Or ce dernier carbure ne répond qu'à la métamorphose d'une portion de la benzine et de l'acétylène primitif, parce que l'hydrogène agit en sens inverse sur la naphthaline, et régénère en partie la benzine et l'acétylène. Ici donc encore interviennent les phénomènes de statique chimique développés dans le présent mémoire : ce sont eux qui limitent la production de la naphthaline à une fraction du poids de la benzine, laquelle n'était elle-même qu'un produit secondaire par rapport à l'éthylène et qu'un produit tertiaire par rapport à l'alcool. La naphthaline représente donc seulement un produit du quatrième ordre, par rapport à l'alcool primitif. On comprend dès lors pourquoi la production de la naphthaline a lieu en si faible proportion dans cette circonstance; mais on voit cependant qu'elle se produit en

vertu d'une chaîne nécessaire de réactions, déduites expérimentalement les unes des autres.

La nécessité des réactions est la conséquence la plus importante du présent travail. Elle explique les formations pyrogénées, demeurées jusqu'ici si obscures, car elle les rapporte à leur loi génératrice : je veux dire l'action réciproque des carbures d'hydrogène. En effet, cette action étant exercée sur les générateurs primitifs eux-mêmes, c'est-à-dire sur la benzine, sur l'éthylène et sur l'hydrogène, donne lieu aux carbures pyrogénés, tels que la naphtaline et l'anthracène, non plus à l'état de traces et en quantité pour ainsi dire inappréciable, comme on l'avait fait jusqu'à ce jour, mais en quantités considérables, et avec une régularité comparable à celle qui préside aux oxydations et à la plupart des réactions organiques opérées dans les conditions ordinaires de température.

Retraçons, en terminant, le tableau des synthèses que l'on peut effectuer expérimentalement par l'union directe de l'hydrogène et du carbone libre, et par la combinaison successive et directe des premiers carbures formés tout d'abord.

Tableau de la méthode synthétique directe, appliquée à la formation des carbures d'hydrogène.

Acétylène	$C^4 + H^2 = C^4H^2$
Ethylène	$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$
Hydruure d'éthylène	$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6$
Benzine	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$
Phényle	$2C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2$
Styrolène	$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8$
	$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2$
Naphtaline	$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2$
Anthracène	$C^{16}H^8 + C^{12}H^6 = C^{28}H^{10} + 2H^2$
Chrysène	$C^{24}H^{10} + C^{12}H^6 = C^{36}H^{12} + 2H^2$

Ajoutons enfin que chacun de ces carbures peut être saturé d'hydrogène au moyen de l'acide iodhydrique (1).

La benzine se change aussi en hydruure d'éthylène $C^{12}H^{14}$;

Le styrolène, en hydruure d'octylène $C^{16}H^{18}$;

La naphtaline, en hydruure de décylène $C^{20}H^{22}$;

L'anthracène, en hydruure de tétradécylène $C^{28}H^{30}$.

Ces nouveaux hydruures offrent toutes les propriétés des carbures

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 710, 760, 787 (1867).

forméniques. Les condensations successives de l'acétylène peuvent donc engendrer, par des synthèses directes, tous les carbures fondamentaux, et par suite, tous les composés de la chimie organique.

Les polymères de l'acétylène. — Synthèse de la benzine,
par M. BERTHELOT.

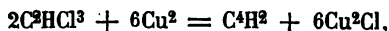
La plupart des composés organiques peuvent être groupés dans deux séries fondamentales, savoir : la série des principes gras, dans lesquels le poids du carbone est sextuple de celui de l'hydrogène, ou voisin de ce nombre, et la série des principes aromatiques, dans lesquels le rapport entre le carbone et l'hydrogène est le double du précédent, ou voisin de ce nombre. Sans insister sur cette relation, je me bornerai à rappeler que la série aromatique comprend la plupart des essences naturelles et des acides qui en dérivent, les phénols et les carbures du goudron de houille, l'aniline, et probablement un grand nombre des alcaloïdes thérapeutiques et des matières colorantes ; enfin, les principes constitutifs de presque tous les baumes, résines, bitumes, etc. Or, tous ces composés peuvent être rattachés à la benzine par la théorie, et même, dans un grand nombre de cas, par l'expérience : la benzine est en quelque sorte la clef de voûte de tout l'édifice aromatique. C'est dire quelle importance présente la synthèse de la benzine ; aussi ai-je poursuivi sans relâche l'étude de cette formation.

Dès le début de mes travaux, en 1851, j'ai montré que la benzine prend naissance par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool ; ayant formé depuis lors l'alcool avec le gaz oléfiant, et ce dernier avec les éléments, la production expérimentale de la benzine au moyen du carbone et de l'hydrogène s'est trouvée démontrée. Mais ce composé était ainsi obtenu dans des conditions compliquées et qui ne jetaient guère de jour sur sa constitution.

Cependant mes recherches sur l'acétylène ne tardèrent pas à me faire penser que ce carbure devait être le générateur véritable de la benzine. En effet, l'acétylène offre ce même rapport pondéral, 12 : 1, entre le carbone et l'hydrogène, propre à la série aromatique. Il y a plus : l'acétylène et la benzine sont formés de carbone et d'hydrogène exactement dans la même proportion ; la condensation seule est différente, car 1 litre de vapeur de benzine renferme les mêmes éléments que 3 litres d'acétylène :



J'ai signalé une première confirmation de cette opinion théorique dans les décompositions comparées du chloroforme et du bromoforme par les métaux, à la température rouge (1). La décomposition du chloroforme, en effet, engendre l'acétylène par une réaction régulière :



tandis que celle du bromoforme, par le cuivre et surtout par le fer, engendre une certaine proportion de benzine :



La benzine semble donc ici résulter d'une condensation de l'acétylène naissant. Toutefois cette expérience, bien que publiée depuis plusieurs années, ne paraît pas avoir attiré l'attention des chimistes.

Le présent Mémoire complétera, je l'espère, la démonstration de la synthèse de la benzine et celle de sa constitution véritable. Je vais établir, en effet, que la benzine peut être obtenue directement et en grande quantité par la condensation de l'acétylène libre.

I. — Synthèse de la benzine.

L'acétylène, chauffé dans une cloche courbe à une température voisine de la fusion du verre, se transforme peu à peu en polymères; j'ai décrit cette expérience dans le présent recueil, il y a quelques mois (2). Je l'ai répétée en accumulant les produits, de façon à permettre un examen développé. En définitive, et après une suite fastidieuse de manipulations méthodiques, j'ai obtenu en quantité suffisante un liquide jaunâtre, que j'ai soumis à des distillations fractionnées. En suivant la marche décrite déjà, à plusieurs reprises, dans ce recueil (voir p. 210 et surtout p. 276), j'ai isolé toute une série de carbures d'hydrogène, polymères de l'acétylène [benzine, styrolène, hydrure de naphthaline, hydrure d'anthracène, carbures fluorescents, etc.].

Je parlerai d'abord de la benzine, le plus important et le plus abondant de ces carbures. La benzine forme près de la moitié du produit total. Je l'ai caractérisée par les propriétés suivantes :

- 1° Point d'ébullition vers 80 degrés;
- 2° Odeur ;
- 3° Inaltérabilité par l'acide sulfurique concentré ;

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 309 (1864). Gauthier-Villars. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LIII, p. 188 (1858).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 26 (1866). — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. IX, p. 446 (1866).

4° Après avoir éprouvé le contact de cet acide, elle est inaltérable par l'iode, et le brome ne l'attaque pas immédiatement ;

5° Introduite dans une atmosphère de chlore, au soleil, elle a formé rapidement le chlorure de Mitscherlich, $C^{12}H^6Cl^6$, composé cristallisé des plus caractéristiques ;

6° L'acide nitrique fumant la dissout entièrement à froid et la change en nitrobenzine, composé liquide entièrement soluble dans l'éther et doué d'une odeur propre d'amandes amères ;

7° Cette nitrobenzine a été transformée en aniline par l'acide acétique et le fer ;

8° Enfin l'aniline a été changée en un composé bleu, bien connu et tout à fait caractéristique, sous l'influence du chlorure de chaux.

Les formations de la nitrobenzine, de l'aniline et de la matière colorante bleue sont tellement sensibles (1) qu'elles permettent de constater la transformation de l'acétylène en benzine, en opérant sur 30 et même sur 10 centimètres cubes (12 milligrammes) d'acétylène ; ce qui rend possible la démonstration de ce fait capital dans une expérience de cours.

Ces faits expliquent pourquoi la formation de la benzine et celle de l'acétylène, par l'action d'une température rouge sur les matières organiques, sont en général simultanées. Elles le sont à tel point, que l'acétylène d'origine pyrogénée, même après avoir traversé la combinaison cuivreuse qui sert à l'isoler, retient toujours quelques traces de benzine. Il suffit d'agiter 1 litre de ce gaz avec 3 ou 4 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, pour obtenir une quantité appréciable de nitrobenzine, transformable en aniline, etc. Mais la proportion de nitrobenzine ainsi isolée est très-faible, car l'expérience ne réussit pas au-dessous de $\frac{1}{4}$ de litre d'acétylène. D'ailleurs, cette nitrobenzine est réellement produite par la benzine préexistante ; en effet, l'acétylène, après avoir été traité par l'acide nitrique, a été précipité de nouveau par le réactif cuivreux, puis régénéré et agité de nouveau avec l'acide nitrique fumant, il ne fournit plus alors aucune trace de nitrobenzine.

J'ai cru utile de répéter, avec l'acétylène ainsi purifié, la synthèse de la benzine : elle réussit exactement comme avec l'acétylène primitif.

Il résulte de ces faits que la benzine est du *triacétylène*,

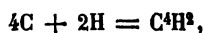


(1) Sur le mode d'opérer pour rendre les réactions sensibles, voir le *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 292 (1866).

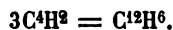
Elle peut être obtenue par la condensation directe de l'acétylène ; or j'ai préparé l'acétylène par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène. La synthèse totale de la benzine par les éléments résulte donc de deux expériences distinctes, rattachées entre elles par le raisonnement.

Pour rendre cette synthèse pleinement démonstrative, et conformément à la méthode que j'ai constamment suivie dans les recherches de cette nature, j'ai cru devoir établir entre les deux expériences une liaison expérimentale. A cet effet, j'ai préparé de l'acétylène par la combinaison directe du carbone pur et de l'hydrogène pur ; je l'ai recueilli sous forme d'acétylure cuivreux, régénéré à l'état libre et soumis à l'action de la chaleur. Il s'est comporté exactement comme l'acétylène des expériences précédentes et il a fourni de la benzine, que j'ai caractérisée rigoureusement par les mêmes épreuves.

On voit que dans cette expérience j'ai réalisé sur les éléments eux-mêmes les deux transformations successives qui donnent naissance, la première à l'acétylène,



la seconde à la benzine,



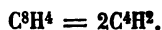
La synthèse totale de la benzine par les éléments est ainsi démontrée par des expériences aussi directes et aussi simples qu'on puisse le désirer.

L'acétylène est donc le générateur de la benzine, c'est-à-dire du noyau fondamental de la série aromatique ; il est d'ailleurs également le générateur de l'éthylène, c'est-à-dire de l'un des noyaux fondamentaux de la série grasse : on comprend par là toute l'étendue de ses relations chimiques.

II. — *Styrolène, naphthalène, anthracène, etc.*

1. La benzine est le produit principal de la condensation de l'acétylène, mais elle n'est pas le seul. Voici en effet ce que j'ai observé.

Le liquide obtenu par cette condensation commence à bouillir vers 50 degrés, et fournit d'abord un carbure liquide, mobile, très-volatil, doué d'une odeur pénétrante et alliée : l'acide sulfurique concentré l'absorbe et le détruit immédiatement, en se colorant en rouge. C'est probablement du *diacétylène* :



S'il était pur et isolé, son point d'ébullition serait sans doute situé entre 20 et 30°.

Mais jé ne l'ai pas obtenu en quantité suffisante pour en faire une étude spéciale.

2. Vient ensuite la benzine ou *triacétylène*, précédemment décrite :



Elle représente près de la moitié du liquide brut, c'est-à-dire qu'elle est le produit principal formé aux dépens de l'acétylène.

3. Le point d'ébullition s'élève très-rapidement de 90 à 135 degrés. Entre 135 et 160 degrés, j'ai recueilli le styrolène ou *tétracétylène*, que j'ai purifié par une seconde rectification :



La proportion du styrolène s'élève au cinquième environ du produit total formé aux dépens de l'acétylène.

Ce carbure m'a paru complètement identique avec le styrolène fourni par la décomposition du cinnamate de potasse, d'après les caractères suivants :

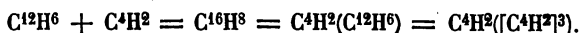
- 1° Point d'ébullition, vers 145° ;
- 2° Odeur ;
- 3° Action de l'acide sulfurique concentré (transformation du carbure en polymères) ;
- 4° Action de l'acide nitrique fumant ;
- 5° Action du brome (production d'un bromure cristallisé caractéristique) ;
- 6° Action de l'iode libre (transformation immédiate du carbure en polymères) ;
- 7° Action de l'iodure de potassium ioduré en solution aqueuse (formation immédiate et à froid, par la dilution de la liqueur, d'un iodure de styrolène en beaux cristaux, lesquels se détruisent spontanément en moins d'une heure, avec régénération d'iode et production d'un polymère) (1).

J'ai vérifié tous ces caractères sur le *tétracétylène*, et notamment la formation spécifique du bromure et de l'iodure cristallisés.

La formation du styrolène résulte de la condensation de quatre molécules d'acétylène ; mais il est probable que cette condensation ne

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 295 (1866).

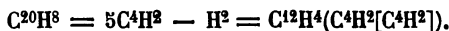
s'opère pas d'un seul coup : elle résulte de l'union d'une molécule d'acétylène avec une molécule de benzine préalablement formée :



Cette opinion est plus conforme aux expériences synthétiques développées dans le mémoire précédent (voir p. 282).

4. Après le styrolène, le point d'ébullition s'élève rapidement jusque vers 210 degrés. J'ai recueilli séparément ce qui a passé entre 210 et 250 degrés. Ce produit demeurant liquide, je l'ai placé dans un mélange réfrigérant, ce qui a déterminé la séparation d'un corps cristallisé ; j'ai exprimé ce dernier dans le mélange même, puis je l'ai fait recristalliser dans l'alcool. Le principe cristallisé est de la *naphtaline*, C^{20}H^8 , comme je l'ai vérifié en étudiant d'abord les propriétés physiques du corps libre (cristallisation, point de fusion, solubilités, odeur, etc); ensuite j'ai réalisé la formation de la nitronaphtaline; enfin j'ai examiné la combinaison que ce carbure forme avec l'acide picrique dissous dans l'alcool.

La naphtaline dérive ici de 5 molécules d'acétylène, réunies avec séparation d'hydrogène :



Il me paraît que le liquide dans lequel elle est dissoute est du *pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline* :



Ce liquide offre en effet l'odeur et le degré de volatilité du véritable hydrure de naphtaline, carbure que j'ai obtenu synthétiquement en fixant de l'hydrogène sur la naphtaline, comme je le prouverai dans un autre Mémoire (1). Il existe dans le goudron de houille. C'est un liquide volatil vers 200°.

L'hydrure de naphtaline, dans la réaction qui nous occupe, doit être envisagé comme formé directement par l'acétylène; mais il est bientôt décomposé en partie par la chaleur avec perte d'hydrogène, ce qui produit la naphtaline :

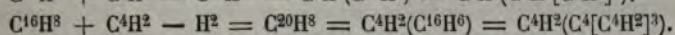
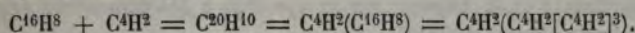


L'hydrure de naphtaline libre éprouve d'ailleurs réellement la décomposition écrite dans cette équation, lorsqu'il est soumis à l'influence prolongée d'une température voisine de la fusion du verre : or cette

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

condition est précisément réalisée dans la condensation de l'acétylène.

Je pense que la formation de la naphthaline et celle de son hydrure n'ont pas lieu d'un seul coup aux dépens de l'acétylène, mais qu'elles résultent d'une série de réactions successives : la benzine se forme d'abord, puis elle s'unit à l'acétylène pour former le styrolène; enfin, la naphthaline et son hydrure dérivent en dernier lieu de l'action de l'acétylène sur le styrolène :



En effet, cette dernière réaction a été établie par expérience dans le mémoire précédent (p. 283).

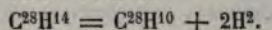
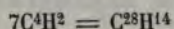
La naphthaline se forme également, mais en quantité beaucoup plus faible, lorsque l'acétylène pur est dirigé à travers un tube chauffé au rouge vif, circonstance dans laquelle l'acétylène se résout presque entièrement en charbon et hydrogène.

5. Entre 250 et 340 degrés passent divers liquides, qui possèdent au plus haut degré la fluorescence caractéristique des huiles pyrogénées de résine et analogues. Ces liquides, refroidis fortement, n'ont pas fourni de cristaux. Je ne les ai pas étudiés autrement, faute de termes de comparaison; mais il me paraît vraisemblable qu'ils renferment les polymères six et sept fois condensés, et notamment l'hydrure d'anthracène $C^{28}H^{14}$, ou ditotyle, dont ils possèdent l'odeur et la volatilité.

6. Vers le point d'ébullition du mercure, distille en quantité notable un mélange de divers carbures, cristallisés en lamelles brillantes et imprégnées de liquide. La purification de ces carbures offre de grandes difficultés, en raison de leur faible proportion et de l'extrême analogie de leurs propriétés.

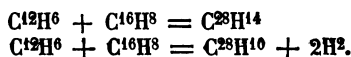
Cependant j'ai réussi à extraire du mélange de l'anthracène $C^{28}H^{10}$, que j'ai caractérisé par sa cristallisation, son point de fusion, sa combinaison picrique, son odeur, etc.

La formation de ce carbure se rattache probablement à celle d'un *heptacétylène* ou hydrure d'anthracène (ditotyle?) dont il vient d'être question :



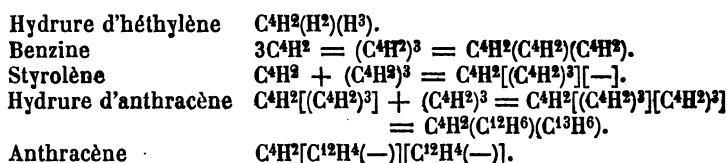
L'anthracène d'ailleurs, et probablement aussi l'heptacétylène qui semble lui donner naissance, ne dérivent pas directement de l'acétylène. Mais le premier carbure et sans doute aussi le dernier sont engendrés l'un et l'autre par une série d'actions successives, telles que la

formation de la benzine ou triacétylène, puis son union avec l'acétylène, d'où résulte le styrolène, et enfin la réaction d'un nouvel équivalent de benzine sur le styrolène :



Je rappellerai, en effet, que la formation de l'anthracène par la réaction directe de la benzine sur le styrolène a été démontrée dans le précédent mémoire (p. 288).

On peut exprimer cette suite de réactions et la constitution des carbures qui en résultent par les formules rationnelles suivantes :



Il resterait maintenant à parler des autres carbures cristallisés avec lesquels l'anthracène est mélangé, lorsqu'il prend naissance aux dépens de l'acétylène : j'avais cru d'abord reconnaître dans ce mélange l'existence du rétène, lequel représenterait alors un *ennéacétylène* :



mais j'ai conçu des doutes sur cette identification, qui me paraît réclamer une étude nouvelle, faite sur de plus grandes quantités de matière.

7. Les carbures cristallisés ne sont pas le terme extrême de la condensation : après qu'ils ont passé, des produits goudronneux restent dans la cornue. Une partie distille encore, tandis qu'une autre partie se détruit avec formation de charbon ; mais je n'ai pas poursuivi l'étude de ces substances.

Sur la théorie des corps polymères et sur celle de la série aromatique, par M. BERTHELOT.

La formation des carbures pyrogénés reçoit une clarté singulière des faits qui précèdent et de ceux que j'ai déjà publiés sur la combinaison directe de l'acétylène avec les autres carbures (1) ; le procédé par lequel s'opère l'accumulation progressive des molécules organiques

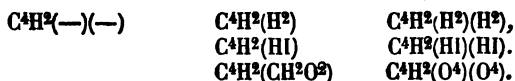
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 279.

pour former des dérivés complexes est ici mis en pleine évidence : c'est la condensation polymérique, et ce procédé fournit une démonstration de la théorie par laquelle j'ai interprété, il y a douze ans, la formation simultanée des carbures polymères $C^{2n}H^{2n}$, tels que l'éthylène C^4H^4 , le propylène C^6H^6 , le butylène C^8H^8 , l'amylène $C^{10}H^{10}$, dans la distillation sèche des formiates et des acétates. Mais [tandis que, dans cette dernière circonstance, les condensations ont lieu seulement sur le carbure C^2H^2 naissant ; au contraire, l'acétylène nous fournit l'exemple décisif d'un carbure non moins simple et capable de donner lieu à des condensations semblables, d'une manière directe et à l'état de liberté.

Rappelons ici les principes généraux de la théorie des corps polymères : la benzine et les autres dérivés de l'acétylène vont fournir une application de cette théorie, en même temps qu'ils y introduiront certaines idées nouvelles qui me paraissent dignes de quelque attention.

En général un corps polymère est formé par l'addition, c'est-à-dire par la combinaison pure et simple de 2, 3, etc., molécules du corps générateur : d'où il suit que les seuls corps (1) et spécialement les seuls carbures susceptibles de donner naissance à des polymères, sont les carbures incomplets, c'est-à-dire les carbures susceptibles de s'unir par addition à l'hydrogène, au brome, aux hydracides : tels sont les carbures éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, par exemple. Au contraire, les carbures complets, tels que les carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$, ne sauraient produire de polymères.

L'acétylène remplit la condition fondamentale que je viens d'énoncer : en effet, j'ai prouvé qu'il peut être uni par voie d'addition à l'hydrogène, au brome, aux hydracides. Il peut fixer ainsi, soit 1 volume gazeux égal au sien, soit 1 volume double :



Dans cette dernière circonstance, les composés formés offrent le caractère de corps saturés, c'est-à-dire incapables de s'unir par addition avec les autres corps.

Or la benzine est précisément obtenue par l'addition à une première molécule d'acétylène de deux autres molécules occupant le même

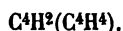
(1) Voir ma *Leçon sur l'isomérisie*, professée à la Société chimique de Paris, p. 21; Hachette, 1866.

volume gazeux : elle est donc comparable à certains égards avec l'hydrure d'éthylène :



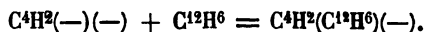
la première molécule génératrice étant également saturée dans ces deux composés. Je reviendrai sur cette circonstance, qui me paraît d'une haute importance.

Non-seulement l'acétylène peut s'unir avec l'hydrogène, avec l'oxygène, avec les hydracides, non-seulement il se combine avec sa propre molécule, mais aussi l'acétylène peut en général être combiné avec les autres carbures. J'ai établi ce fait essentiel par la découverte du composé que l'acétylène forme avec l'éthylène :

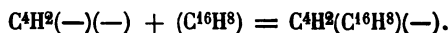


En vertu de la même théorie, chacun de ces polymères pourra être combiné à son tour avec une nouvelle molécule d'acétylène, ce qui donnera lieu à des polymères plus compliqués.

Soit, par exemple, l'union de l'acétylène avec la benzine, d'où résulte le styrolène :



De même l'hydrure de naphthaline résulte de l'union de l'acétylène avec le styrolène,



Il est évident qu'une molécule d'acétylène peut toujours tendre à se compléter par l'addition de l'un quelconque de ses polymères, en constituant un polymère d'un ordre plus élevé; le nombre de ceux-ci est donc théoriquement illimité.

Cette conséquence devient plus frappante encore si l'on envisage les composés formés par l'association de deux polymères, soit l'hydrure d'anthracène



et le distyrolène,



Il est facile de voir que ces nouveaux polymères sont complexes et que leur constitution dépend de l'ordre relatif des combinaisons premières. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point. Poursuivons d'abord les conséquences de la théorie.

Je ferai remarquer que la théorie que je viens de développer sur

l'acétylène et sur ses polymères $(C^4H^2)^n$ s'applique, de point en point, à la formation théorique des carbures homologues $(C^2H^2)^n$, envisagés comme produits par la combinaison successive d'un premier carbure générateur C^2H^2 avec ses polymères successifs. Toute la différence, c'est que le terme fondamental C^4H^2 existe et se condense à l'état de liberté, tandis que le terme fondamental C^2H^2 est inconnu à l'état libre et se condense seulement à l'état naissant. J'établirai bientôt, par d'autres expériences, que la même théorie des polymères trouve son application dans les polymères propres de l'éthylène (huile de vin), et dans ceux de l'essence de térébenthine. Mais, en nous bornant aux résultats exposés aujourd'hui, les expériences sur l'acétylène montrent comment la théorie des homologues trouve son explication dans les phénomènes synthétiques. Désormais, la théorie des homologues ne saturait être envisagée que comme une conséquence particulière de la condensation polymérique et de la combinaison ultérieure des carbures polymères avec les autres corps, simples ou composés.

Les carbures polymères tendent en effet à reproduire les mêmes séries de composés et de dérivés. L'histoire des homologues en offre de nombreux exemples. Ainsi s'explique également, pour choisir un exemple pris en dehors des corps homologues, le parallélisme de la série benzénique, dérivée du triacétylène, avec la série styrolénique, dérivée du tétracétylène :

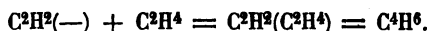
$C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, benzine.	$C^{16}H^8 = (C^4H^2)^4$, styrolène.
$C^{14}H^7O^4 = (C^{12}H^6)C^2O^4$, acide benzoïque.	$C^{18}H^8O^4 = (C^{16}H^8)C^2O^4$, acide cinnamique.
$C^{14}H^6O^2 = (C^{12}H^6)C^2O^2$, aldéh. benzylique.	$C^{18}H^8O^2 = (C^{16}H^8)C^2O^2$, aldéhyde cinnamique.
$C^{14}H^8O^2 = C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$, alcool benzylique.	$C^{18}H^{10}O^2 = C^{16}H^6(C^2H^4O^2)$, alcool cinnamique.
$C^{36}H^{30}O^2 = C^{12}H^4(C^{24}H^{26}O^2)$, alcool sycocérylique.	$C^{52}H^{44}O^2 = C^{16}H^6(C^{36}H^{38}O^2)$, cholestérine.

Ce parallélisme fait prévoir l'existence d'une multitude de dérivés styroléniques encore inconnus, et plus généralement celle des dérivés réguliers des diverses séries polyacétyliques.

Examinons de plus près ce parallélisme, afin de chercher jusqu'à quel point il devra se poursuivre dans l'étude des dérivés formés par les polymères. Nous trouverons à cet égard des différences essentielles entre les carbures homologues, $(C^2H^2)^n$, et les carbures polyacétyliques, $(C^4H^2)^n$.

Le carbure fondamental C^2H^2 , dérivant du formène C^2H^4 , carbure saturé, par élimination d'hydrogène H^2 , doit être envisagé comme un carbure incomplet du premier ordre, c'est-à-dire comme susceptible de s'unir à volumes égaux avec le chlore, l'hydrogène, les hydraci-

des, les carbures d'hydrogène. S'il s'unit avec un carbure complet, tel que le formène, il donne naissance à un nouveau carbure complet :



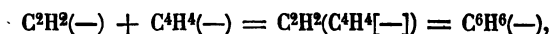
Ce carbure n'est autre que le méthyle ou hydrure d'éthylène.

Mais si le carbure C^2H^2 s'unit avec lui-même, la première molécule sera saturée, tandis que la seconde conservera son caractère incomplet :



L'éthylène qui résulte de cette combinaison sera donc un carbure incomplet du premier ordre, au même titre que son générateur.

Il est facile de voir que le propylène, envisagé comme formé par l'addition du carbure C^2H^2 avec l'éthylène,



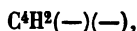
sera également un carbure incomplet du premier ordre.

La même théorie s'étend à tous les carbures éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$. Elle explique le parallélisme singulier, autant que rigoureux, qui existe entre les formules et les propriétés chimiques des nombreux dérivés formés par chacun de ces carbures.

La théorie des corps homologues peut donc être déduite, avec toutes ses conséquences, des principes généraux qui viennent d'être développés.

Essayons maintenant d'appliquer ces mêmes principes, dans toute leur rigueur, aux carbures polyacétyliques, et nous tombons dans une suite de contradiction, qui montrent la nécessité de faire intervenir, à côté des principes précédents, certaines autres notions, si l'on veut interpréter complètement les phénomènes.

Soit l'acétylène : il représente un carbure incomplet du deuxième ordre



car il exige, pour se compléter, la fixation de $2H^2$, $2H^4$, etc. Si l'on remplit les vides inscrits dans sa formule par deux nouvelles molécules d'acétylène, on donnera naissance à la benzine



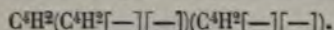
Or ce nouveau carbure peut être envisagé de deux manières.

A un certain point de vue, il est comparable à l'hydrure d'éthylène, c'est-à-dire à un carbure complet, saturé,



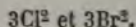
J'ai déjà signalé cette manière de voir, qui est la plus conforme aux propriétés générales de la benzine.

Mais elle ne s'accorde pas exactement avec les principes absolus posés tout à l'heure. D'après ces principes, en effet, la benzine devrait se comporter comme un carbure incomplet, car une seule molécule d'acétylène s'y trouve saturée. Il semblerait donc que les deux autres devraient conserver leur capacité de saturation, ce qui donnerait naissance à un carbure incomplet du quatrième ordre :



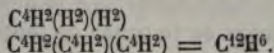
Cette prévision se vérifie dans certaines réactions. J'ai réussi, en effet, à fixer sur la benzine quatre fois son volume d'hydrogène, $4H^2$, de façon à la changer en un carbure complet de la formule $C^{12}H^{14}$. La fixation a lieu sous l'influence de l'acide iodhydrique, à 275° , comme je le montrerai prochainement (1). Mais elle représente une réaction exceptionnelle.

La fixation du chlore ou du brome représente un phénomène du même genre : cependant elle ne va pas aussi loin, la benzine se bornant à fixer



Enfin, les hydracides ne s'unissent pas à la benzine, du moins dans les conditions ordinaires. En un mot, la benzine ne donne pas lieu, en général, à ces additions régulières et systématiques qui se produisent si aisément dans la série éthylénique.

La benzine, je le répète, se comporte dans la plupart des réactions, comme un carbure complet, saturé, comparable aux carbures forméniques. Pour expliquer cette circonstance, il suffit d'admettre que les trois molécules d'acétylène qui concourent à former la benzine y jouent un rôle différent, l'une d'elles étant fondamentale et se subordonnant les deux autres, dont la tendance à se saturer ne reparait que dans des conditions exceptionnelles. Il est facile d'imaginer des édifices symboliques qui expriment cette condition : mais je ne veux pas entrer dans cet ordre de considérations, qui me paraît mêlé de trop d'arbitraire. Les notions positives que je développe en ce moment me semblent suffire à l'interprétation et à la prévision générale des phénomènes. Je répète que, par ces notions, la benzine se trouve assimilée à l'hydrure d'éthylène :



D'ailleurs, ces notions sont du même ordre que celles que j'ai déjà énoncées pour expliquer la formule de la poudre-coton et la limite de

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760 (1867).

saturation qu'elle représente, en déduisant cette limite de la théorie des alcools polyatomiques(1). Elles n'expliquent pas seulement les propriétés de la benzine, mais elles permettent de prévoir celles de ses dérivés, et elles s'appliquent également aux autres polymères de l'acétylène; enfin elles conduisent à prévoir les propriétés du styrolène et celles de la naphthaline, ce qu'aucune théorie n'avait pu faire encore.

Parlons d'abord des dérivés de la benzine. Ces dérivés, toutes les fois qu'ils dérivent de la benzine par une substitution gazeuse équivalente et opérée au moyen d'un composé complet, doivent jouer eux-mêmes le rôle de composés complets. Mais ils ne conservent ce rôle que dans les mêmes limites que la benzine elle-même.

C'est ce que justifie l'histoire du phénol $C^{12}H^4(H^2O^2)$,

Celle de l'aniline $C^{12}H^4(AzH^3)$,

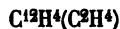
Celle de l'acide benzoïque $C^{12}H^4(C^2H^2O^4)$,

Tous corps dérivés régulièrement de la benzine $C^{12}H^4(H^2)$,

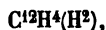
Et qui jouent à son égard le même rôle que l'alcool méthylique, la méthylamine, l'acide acétique, à l'égard du formène.

En général, ces dérivés ne s'unissent pas par addition avec le chlore ou l'hydrogène. Ils peuvent cependant être saturés d'hydrogène par la méthode universelle que j'ai découverte (2).

Les mêmes relations expliquent les propriétés des homologues de la benzine. En effet, le toluène



dérive de la benzine



par la même relation qui existe entre l'hydrure d'éthylène



et le formène



Si la benzine joue le rôle d'un corps complet dans la plupart de ses réactions, le toluène devra également le remplir. Et cette même propriété devra exister dans tous les dérivés du toluène formés par la substitution à l'hydrogène de corps complets, à volumes gazeux égaux.

Au contraire, le toluène devra cesser de jouer le rôle de composé complet et se saturer d'hydrogène, dans les mêmes conditions que la

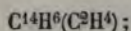
(1) *Sur les principes sucrés*, leçons professées devant la Société chimique en 1862, p. 270.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760 (1867).

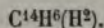
benzine : c'est ainsi que j'ai réussi à le changer en hydrure d'heptylène



Soit maintenant le xylène

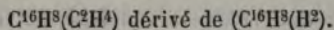


ce carbure dérive du toluène par une substitution régulière,



Il devra donc reproduire les allures du toluène et celles de la benzine.

Enfin, les mêmes propriétés devront appartenir au cumolène, en tant que dérivé du xylène,

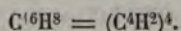


Cependant je ferai observer que les propriétés du cumolène commencent à s'écarter sensiblement de celles des homologues inférieurs, comme le prouve la formation du cumolénure de potassium et divers autres faits (1).

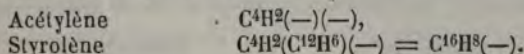
La théorie de la série aromatique, c'est-à-dire de la benzine, de ses homologues et de leurs dérivés, est donc une conséquence de la théorie des corps polymères, convenablement interprétée : une seule hypothèse, déduite des faits observés sur la benzine, suffit pour expliquer et prévoir les propriétés de tous les autres composés.

Cette même hypothèse est également conforme aux propriétés des autres polymères de l'acétylène et à celles de la naphthaline, comme je vais l'établir.

Soit, en effet, le styrolène en tétracétylène,



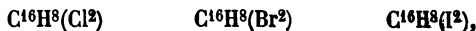
Ce carbure résulte, comme je l'ai établi, de l'union de l'acétylène avec la benzine. Sa constitution est donc la suivante :



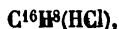
Comme la benzine joue, en général, le rôle d'un carbure complet, le styrolène devra remplir le rôle d'un carbure incomplet du premier ordre, dans la plupart de ses réactions. De là l'analogie singulière qui existe entre ses propriétés et celles de l'éthylène, analogie qui a souvent fixé l'attention.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 110 (1867).

A ce titre, notamment, le styrolène doit fixer son volume de chlore, de brome, d'iode,

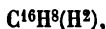


et il doit fixer son volume d'hydracide,



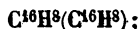
toutes conséquences conformes à l'expérience.

Il doit fixer enfin son volume d'hydrogène,



ce que j'ai, en effet, réalisé par l'action convenablement ménagée de l'acide iodhydrique (1).

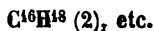
Enfin, toujours au même titre, le styrolène doit engendrer des polymères particuliers, tels que le suivant :



ce qui se justifie, en effet, par la production du métastyrolène (par la chaleur) et du distyrolène (par l'acide sulfurique).

On voit que les propriétés chimiques du styrolène sont conformes à la nouvelle théorie,

Cependant toutes les propriétés que je viens d'énumérer sont relatives à un certain ordre de réactions et correspondent à une seule molécule d'acétylène, envisagée comme prépondérante. Mais si l'on pousse l'action hydrogénante jusqu'au bout, alors la capacité de saturation, demeurée latente, des trois autres molécules d'acétylène entre en jeu : l'on réalise ainsi la formation définitive de l'hydrure d'octylène,



Passons au polymère suivant, le pentacétylène ou hydrure de naphthaline, $\text{C}^{20}\text{H}^{10}$. Ce carbure résulte de l'union d'une molécule d'acétylène avec une molécule de styrolène, comme il a été dit plus haut.



Si l'on admet que la molécule d'acétylène écrite dans cette formule est fondamentale et seule efficace, elle rendra latentes les propriétés du styrolène, ce qui est l'hypothèse déjà faite pour la benzine. Il résulte

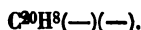
(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787 (1867).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787 (1867).

de là que l'hydrure de naphthaline devra jouer le rôle d'un carbure incomplet du premier ordre,



La naphthaline, qui dérive de ce carbure par déshydrogénation, doit donc remplir le rôle d'un carbure incomplet du deuxième ordre :



Or, cette déduction est tout à fait conforme à l'expérience.

La naphthaline fixe, en effet, successivement son propre volume de chlore et un volume double de ce même élément,



elle fixe également son volume d'hydrogène, sous l'influence convenablement ménagée de l'acide iodhydrique, comme je l'établirai prochainement (1).

La capacité de saturation que la naphthaline manifeste dans la plupart des circonstances, découle donc de sa constitution, en tant que formée au moyen de l'acétylène dont une molécule se subordonne les autres.

Cependant celles-ci, sous une influence hydrogénante plus énergique, manifestent de nouveau leurs affinités.

Celles du styrolène entrent d'abord en jeu, et il se change en hydrure dans le composé même,



Le nouveau carbure offre les propriétés du diéthylphényle, engendré par une substitution d'hydrure d'éthylène dans l'éthylphényle :



Par une action hydrogénante plus énergique encore, les molécules d'acétylène latentes dans l'éthylphényle manifestent à leur tour leurs affinités et donnent naissance à l'hydrure absolument saturé



On voit comment les propriétés des polymères successifs de l'acétylène se déduisent, à l'aide d'une seule hypothèse, que l'expérience vérifie constamment. On remarquera en même temps que les propriétés

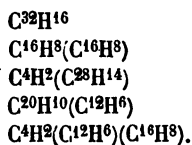
(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

de ces polymères ne peuvent être conçues qu'en se fondant sur le principe des combinaisons successives et non par une formation immédiate et directe aux dépens de l'acétylène.

Ce principe des combinaisons successives trouve, d'ailleurs, une nouvelle démonstration dans les dédoublements successifs qui se produisent sous l'influence de l'acide iodhydrique, comme je le montrerai dans un autre mémoire (1).

Il serait facile de montrer encore que cette théorie prévoit des cas nombreux de métamérie dans l'étude de ces polymères, suivant l'ordre relatif des combinaisons. Tels sont, par exemple, les carbures suivants, tous représentés par la formule



Mais je n'insiste pas pour le moment sur ce genre de prévisions, non plus que sur la métamérie des dérivés chlorés et autres, qui peuvent être formés au moyen d'un seul et même carbure, suivant que la substitution porte sur l'une ou sur l'autre des molécules génératrices contenues dans ce carbure. Je préfère signaler en terminant les relations thermochimiques qui existent entre l'acétylène et ses polymères.

En effet, il est probable que la condensation de l'acétylène en polymères doit être accompagnée par un dégagement de chaleur, toute condensation polymérique étant une véritable combinaison (2). Ce dégagement doit être d'autant plus considérable que le polymère a perdu en grande partie les propriétés des carbures incomplets, pour se rapprocher de celles des corps saturés (3). L'expérience directe ne peut guère être faite dans des conditions qui permettent de vérifier la conjecture; mais cette dernière est conforme aux inductions que j'ai déjà développées ailleurs relativement à la formation thermochimique de l'acétylène et de la benzine (4) : le premier corps étant formé probablement, à partir des éléments, avec une absorption de 44000 calories environ, tandis que la formation de la benzine répondrait à un dégage-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 710, 770 et 787 (1867).

(2) Voir mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. VI, p. 350, 1865), et *Leçon sur l'isomérisie*, p. 33.

(3) *Mêmes Recherches*, p. 355, et *Leçon sur l'isomérisie*, p. 123.

(4) *Mêmes Recherches*, p. 388.

ment de chaleur à peu près nul. Il y aurait donc dégagement de 130000 calories environ, lors de la métamorphose de 3 équiv. d'acétylène en 1 équiv. de benzine.

Si l'acétylène est réellement formé avec absorption de chaleur, ce caractère explique fort bien l'aptitude exceptionnelle à entrer en réaction que ce carbure présente et la plasticité extraordinaire de sa molécule : car l'acétylène, en raison de ce caractère, devra donner lieu à un dégagement de chaleur, c'est-à-dire à un travail positif, en réagissant sur la plupart des autres substances, précisément comme le font en général les corps simples eux-mêmes. Voilà pourquoi l'acétylène joue le rôle de pivot fondamental de la synthèse organique.

Sur le magnétisme des fers oligistes rouges, par M. PHIPSON.

Certains minéralogistes ont affirmé que des fers oligistes présentant la composition du peroxyde de fer anhydre, sont faiblement magnétiques. J'ai examiné dernièrement un grand nombre de fers oligistes des plus purs de Whitehaven et d'Ulverstone (qui néanmoins contiennent tous des traces d'oxyde magnétique); ils ne donnent aucune indication de magnétisme lorsqu'on les approche d'une aiguille aimantée, extrêmement sensible, suspendue à un fil de soie crue.

D'un autre côté, j'ai observé pendant mes voyages en Waldeck (Allemagne) l'existence, dans ce pays, de filons d'oligiste qui, traité par le charbon de bois, donne un fer de qualité excellente, et qui contient toujours des quantités notables d'oxyde magnétique. La proportion de ce dernier dans les oligistes rouges du Waldeck excède rarement 2 à 4 p. 0/0. Mais à quelques lieues des eaux minérales de Wildungen, dans un terrain primitif et très-pittoresque, j'ai rencontré un oligiste gris d'acier, à éclat métallique, accompagné de quartz cristallisé qui lui servait de gangue, et ne renfermant pas moins de 23 p. 0/0 d'oxyde de fer magnétique et 57 de peroxyde de fer. Avant de soumettre ce minéral à l'analyse, j'avais mis ce fait hors de doute en constatant que le barreau aimanté extrait du minéral, réduit en poudre, une très-grande quantité d'oxyde magnétique. Je n'ai pas trouvé trace de titane dans cet oligiste extraordinaire. L'analyse a donné :

Peroxyde de fer	0,57
Oxyde de fer magnétique	0,23
Silice (quartz pur)	0,19
Manganèse, eau et perte	0,01
	1,00

La cristallisation, là où elle paraît, est rhomboédrique, comme celle du *fer spathique*, et les cristaux sont fort aplatis. La nature compacte ainsi que la proportion de quartz qui accompagne cet oligiste magnétique, le rend très-difficile à traiter dans les petits hauts fourneaux du pays.

Sur l'aimantation de quelques minéraux, par M. PHIPSON.

J'ai constaté dernièrement que l'on peut, par ce qu'on appelle la méthode *de la simple touche*, opérée au moyen d'un barreau aimanté ordinaire, donner des pôles magnétiques à certains minéraux tels que l'*ilménite* (minerai de fer titanifère de Norwége), ou bien modifier singulièrement la position des pôles sur des fragments d'*oxyde de fer magnétique* naturel, qui en possèdent plusieurs.

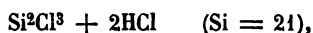
Un fragment rectangulaire d'*ilménite* soumis à ce traitement ne se comporte ni comme l'acier ni comme le fer doux : il s'aimante moins facilement que le fer doux, mais il ne conserve pas son magnétisme comme le fait l'acier. Il suffit d'une cinquantaine de passes pour l'aimanter fortement ; étant ensuite suspendu librement par un fil de soie crue, il se dirige vers le nord et il est affecté d'assez loin par l'approche d'un barreau de fer ou d'un aimant. Cet état de choses dure de quinze à vingt jours, mais le magnétisme devient de moins en moins intense, et les pôles finissent par disparaître entièrement.

Sur quelques combinaisons du silicium et sur les analogies de cet élément avec le carbone, par MM. C. FRIEDEL et A. LADENBURG.

Dans une série de Mémoires dont les deux premiers ont été publiés en commun avec M. Buff, M. Wöhler a fait connaître plusieurs composés nouveaux du silicium, remarquables par leurs propriétés et formant une classe à part parmi les combinaisons de cet élément (1). Ces corps prennent naissance dans diverses circonstances, dont l'une des plus intéressantes est l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le silicium cristallisé, à une température inférieure au rouge sombre. Le produit obtenu dans cette réaction est un liquide très-volatil, dont la vapeur brûle à l'air au contact d'un corps en ignition, et qui est décomposé par l'eau, avec formation d'une matière blanche, assez différente d'aspect de la silice et renfermant moins d'oxygène qu'elle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 318; t. CIV, p. 94; t. CVII, p. 112; t. CXXVII, p. 257.

M. Wöhler lui a attribué la formule



et plus tard



tout en faisant observer que le corps analysé n'était probablement pas tout à fait pur, mais encore mélangé d'une certaine proportion de chlorure de silicium, corps qui se forme toujours en même temps que le chlorure inflammable. Cette incertitude existait non-seulement pour la formule du composé précédent, mais encore pour celle de tous les corps qui s'y rattachent, et l'illustre chimiste de Göttingen, en terminant son Mémoire, faisait appel aux expérimentateurs de plus de loisir, pour résoudre la question intéressante de leur constitution.

Frappés à la fois par les propriétés de ces corps et par le poids moléculaire considérable qu'on était obligé de leur attribuer, nous nous sommes proposé de les étudier, en commençant par le chlorure inflammable, dont la volatilité semblait exclure une complication moléculaire aussi grande.

D'après son mode de formation, nous avons pensé qu'il pourrait être un dérivé du chlorure de silicium, formé par substitution d'un atome d'hydrogène à un atome de chlore. Il nous avait semblé aussi que, si ce chlorure était trop difficile à isoler du chlorure de silicium, il serait peut-être possible de le transformer en un dérivé étheré et de séparer ensuite, par distillation fractionnée, cet éther, dont la constitution pourrait suffire pour déterminer celle du chlorure.

Chlorure. — Ces prévisions se sont réalisées et au-delà, car nous avons réussi, après avoir préparé une quantité assez considérable de chlorure brut, en suivant exactement la méthode de MM. Wöhler et Buff, à isoler le chlorure inflammable lui-même à l'état de pureté. Nous y sommes parvenus par une série de distillations fractionnées répétées, qui ont abaissé le point d'ébullition jusqu'à 34 degrés au lieu de 42, température qui avait été indiquée. Le produit ainsi purifié et recueilli entre 34 degrés et 37°,5, présente toutes les propriétés si bien décrites par ces savants. La vapeur, mélangée avec l'air, détone au contact d'un objet en ignition et donne une fumée blanche de silice. L'eau le décompose instantanément en fournissant un produit blanc, qui lui-même se détruit lentement au contact de l'eau avec dégagement d'hydrogène et production de silice.

Les analyses ont été faites en pesant, dans une ampoule fermée en verre mince, une certaine quantité du corps, introduisant l'ampoule dans un tube avec de l'ammoniaque étendue, scellant le tube et bri-

sant ensuite l'ampoule; on ouvrait le tube après un certain temps; on recueillait son contenu dans une capsule de platine, et on évaporait au bain-marie. Le résidu sec était repris par l'eau, et la silice et le verre de l'ampoule séparés par filtration, puis chauffés au rouge dans un creuset. En déduisant, du poids total, le poids de l'ampoule et des cendres du filtre, on obtenait la silice.

Le chlore était précipité par l'azotate d'argent dans la liqueur filtrée.

On a trouvé ainsi :

I. Matière employée, 0,376; silice, 0,167.

II. Matière, 0,2555; silice, 0,1124; chlorure d'argent, 0,8134.

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie (SiCl^3H).
Si	20,72	20,53	»	20,66
Cl	»	78,76	»	78,59
H	»	»	»	0,75

Ces nombres conduisent à la formule SiCl^3H (1), qui est confirmée par la densité de vapeur trouvée égale à 4,64. La théorie exige 4,69.

Voici les données de l'expérience :

Poids de la matière	0 ^{gr} ,241
Volume de la vapeur	70,5 ^{cc}
Température du bain	100°
Hauteur barométrique	758 ^{mm} ,2
Température extérieure	15°
Hauteur du mercure dans la cloche	168 ^{mm} ,5

Le chlore réagit, à la température ordinaire, sur le chlorure inflammable, et le transforme en chlorure de silicium. Nous avons constaté aussi qu'inversement l'hydrogène réagit au rouge sur le chlorure de silicium et donne une petite quantité du chlorure inflammable.

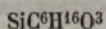
Le brome n'agit pas sur ce dernier à la température ordinaire; mais le mélange se décolore lorsqu'on le chauffe en vase clos à 100 degrés; il se forme sans doute un bromochlorure de silicium



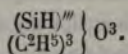
Composé éthéré. — En faisant réagir le chlorure SiCl^3H sur l'alcool absolu, purifié encore par une digestion prolongée, à 100 degrés en vase clos, avec du silicate d'éthyle, et par une distillation, nous avons vu se produire les phénomènes que l'on remarque dans la préparation des éthers siliciques. On a versé lentement, à l'aide d'un entonnoir à

(1) Si = 28.

robinet, l'alcool absolu dans le chlorure; il s'est dégagé beaucoup d'acide chlorhydrique. A la distillation, on n'a recueilli, avant 140 degrés, qu'une petite quantité d'alcool employée en excès. A partir de cette température, on a fractionné les produits, le chlorure qui avait été employé n'étant pas exempt de chlorure de silicium. Au-dessus de 170 degrés, il n'est resté dans le matras qu'une portion insignifiante du produit. Après quatre ou cinq fractionnements méthodiques, on a isolé un liquide bouillant entre 134 et 137 degrés, et un autre bouillant à 165 degrés. Ce dernier était du silicate d'éthyle; l'autre était l'éther cherché. Il a donné à l'analyse, pour le silicium, le carbone et l'hydrogène, des nombres répondant à la formule



ou



Le dosage du silicium a été fait en décomposant une quantité pesée d'éther dans un creuset de platine, à l'aide de l'ammoniaque alcoolique étendue d'un peu d'eau. La réaction étant vive et se produisant avec dégagement d'hydrogène, il faut ajouter l'ammoniaque avec précaution. On évapore au bain-marie et on calcine.

Voici les nombres trouvés :

I. Matière, 0,336; silice, 0,1203.

II. Matière, 0,2988; acide carbonique, 0,4820; eau, 0,2502.

III. Matière, 0,254; acide carbonique, 0,413; eau, 0,2222.

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.
C	»	43,97	44,34
H	»	9,30	9,61
Si	16,71	»	»

Théorie ($\text{SiC}^6\text{H}^{16}\text{O}^3$).

C	43,90
H	9,75
Si	17,07

Ce corps est au chlorure inflammable ce que le silicate d'éthyle est au chlorure de silicium.

C'est un liquide limpide, d'une odeur agréable, rappelant celle de l'éther silicique, insoluble dans l'eau, mais décomposable à la longue par l'humidité. Il ne diffère de l'éther silicique que par la plus grande inflammabilité de sa vapeur et par sa propriété de dégager de l'hydrogène lorsqu'on le mélange avec une solution alcoolique d'ammoniaque.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Il donne lieu en outre à une réaction curieuse. Lorsqu'on y jette un fragment de sodium, on voit d'abord se produire un léger dégagement gazeux, dû probablement à l'action du sodium sur la petite quantité d'alcool que la décomposition de l'éther par l'humidité a pu mettre en liberté. Quand cette première action a cessé, si l'on chauffe doucement, on voit commencer le dégagement régulier d'un gaz qui n'est autre chose que l'hydrogène silicé.

Hydrogène silicé. — En perdant les premières portions du gaz, on obtient l'hydrogène silicé à l'état de pureté, ce qui n'avait encore pu se faire avec les anciens procédés de préparation, qui le fournissent toujours mélangé d'hydrogène. Nous l'avons analysé en mesurant dans une cloche, sur le mercure, quelques centimètres cubes de gaz, et en faisant passer ensuite dans la cloche une petite quantité d'une solution concentrée de potasse. On voit aussitôt un dégagement d'hydrogène se produire; au bout d'un certain temps, le volume gazeux est devenu égal au quadruple du volume primitif, et il ne reste plus dans l'éprouvette qu'un gaz brûlant avec une flamme pâle.

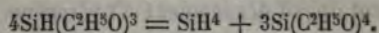
Dans trois expériences, nous avons trouvé les résultats suivants :

Volume du gaz.		
I.	II.	III.
4,8	1,9	2,8
Volume de l'hydrogène.		
I.	II.	III.
18,5	7,6	11,1
Rapport des volumes.		
I.	II.	III.
3,86	4,00	3,96

La potasse, en oxydant le silicium et en lui abandonnant O^2 pour former SiO^2 , laisse dégager $4H = 4$ volumes. Pour que les 2 volumes du gaz employé augmentent jusqu'à 8 volumes, il faut que ces 2 volumes aient renfermé 4 volumes d'hydrogène. Il résulte de là que l'hydrogène silicé a pour formule $SiH^4 = 2$ volumes. Si sa formule était SiH^2 , le volume gazeux aurait dû tripler seulement.

En même temps que l'hydrogène silicé, il se forme du silicate d'éthyle pur et distillant de 165 à 169° ; c'est le seul produit que nous ayons pu trouver dans le tube après la réaction. Le sodium reste blanc et métallique, quoique recouvert parfois par places d'un léger dépôt noir.

La réaction paraît donc pouvoir s'exprimer, sans que nous sachions d'ailleurs encore comment l'expliquer, par l'équation



Nous avons vérifié l'exactitude de cette équation en employant des quantités pesées de sodium et d'éther. Après le dégagement de l'hydrogène silicé, nous avons retrouvé le poids du sodium sans changement et un poids d'éther silicique correspondant à ce qu'exige l'équation précédente :

Poids d'éther employé, 0,73 grammes; sodium, 0,22 grammes.

Après la réaction, il est resté : silicate d'éthyle, 0,695 grammes.

Il devait rester : 0,695 grammes.

L'hydrogène silicé que nous avons obtenu n'est pas spontanément inflammable à l'air, du moins à la température et sous la pression auxquelles nous avons opéré. Toutefois, le gaz recueilli dans une éprouvette dans laquelle restait une colonne de mercure assez élevée pour diminuer sensiblement la pression, s'est allumé au contact d'une bulle d'air, et a donné un dépôt de silicium amorphe brun, mélangé de silice. L'hydrogène silicé paraît se comporter en cela à la façon de l'hydrogène phosphoré. C'est ce qui expliquerait pourquoi l'hydrogène silicé est tantôt spontanément inflammable, tantôt ne l'est pas, et même pourquoi le gaz impur et mélangé d'hydrogène paraît être plus inflammable que le gaz pur.

Lorsqu'on approche des bulles de gaz qui se dégagent à la surface du mercure une lame de couteau chauffée, le mélange d'air et d'hydrogène silicé détone vivement et donne un dépôt de silice mélangé de silicium.

Corps oxygéné. — Il nous reste à parler d'un dernier corps, c'est celui qui se produit par l'action du chlorure SiCl^3H sur l'eau à zéro. Nous en avons préparé une certaine quantité avec du chlorure pur, en faisant arriver la vapeur du chlorure dans de l'eau glacée, à travers un entonnoir, pour éviter que le dépôt qui se forme au contact de l'eau ne bouche le tube. Le produit a été lavé avec de l'eau à 0°, sur un filtre entouré de glace, puis séché dans le vide, sur l'acide sulfurique, et ensuite seulement à 150 ou 180° dans une étuve à huile.

Nous avons dosé le silicium en traitant une certaine quantité du produit par l'ammoniaque étendue qui réagit sur lui avec dégagement d'hydrogène et production de silice, évaporant au bain-marie et calcinant. L'hydrogène a pu être dosé d'une manière très-simple en introduisant dans une cloche graduée, remplie de mercure, un petit tube renfermant une quantité pesée du corps. On mesurait ensuite la

quantité d'air introduite en même temps, puis on ajoutait quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse. Il se produisait immédiatement un vif dégagement d'hydrogène. On mesurait le volume du gaz dégagé, et en retranchant le volume de l'air, on avait le double de l'hydrogène contenu dans le produit. On a trouvé ainsi :

I. Matière, 0,2667; silice, 0,3027.

II. Matière, 0,1935; silice, 0,2166.

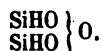
III. Matière, 0,0563; volume d'hydrogène, 25^{cc}, à la temp. de 12° et sous la pression de 757^{mm}, 1.

IV. Matière, 0,0682; hydrogène, 31^{cc}, à 11° et 770^{mm}, 0.

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Théorie $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}^3$.
Si	52,96	52,24	"	"	52,83
H	"	"	1,89	1,98	1,88

D'après ces résultats et d'après les nombres trouvés par M. Wœhler, dans deux analyses, pour le silicium (52-54 et 52-75 p. $\%$), la composition de ce corps peut être exprimée par la formule $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}^3$. Sa production est facile à comprendre; de même que SiCl^4 décompose l'eau en échangeant $\frac{1}{2}\text{Cl}$ contre O^2 , SiCl^3H échange Cl^3 contre $\frac{3}{2}\text{O}$ pour produire le composé :



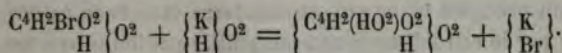
Conclusions. — M. Wœhler a déjà émis l'idée que la série de corps qu'il a fait connaître peut être considérée comme constituée à la manière des corps organiques, le silicium y jouant le rôle du carbone. Ce point de vue est mis en évidence de la manière la plus claire, il nous semble, par les résultats de ce travail. Les formules auxquelles nous sommes arrivés nous conduisent naturellement à rapprocher le chlorure SiCl^3H du chloroforme CCl^3H ; l'éther $\text{SiH}(\text{C}^2\text{H}^2\text{O})^3$ de l'éther formique tribasique de M. Kay $\text{CH}(\text{C}^2\text{H}^2\text{O})^3$; l'hydrogène silicé SiH^4 de l'hydrure de méthyle CH^4 ; le corps $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}^3$ de l'anhydride formique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$, si ce corps existait.

Ces comparaisons peuvent même fournir une nomenclature commode pour toute la série des corps en question. Il suffirait de faire précéder le nom de leur analogue dans la série du carbone du mot *silici*. On aurait ainsi le *silicichloroforme*, l'*éther siliciformique tribasique*, l'*anhydride siliciformique*, etc. La nomenclature pourrait s'étendre facilement, des corps appartenant au groupe méthylique du silicium, si l'on peut s'exprimer ainsi, aux groupes plus élevés dont il est permis peut-être, maintenant, de prévoir l'existence.

Quoi qu'il en soit, ces faits font ressortir une fois de plus l'analogie frappante qui existe entre le silicium et le carbone, et fournissent de nouvelles preuves en faveur de la tétratonicité du silicium.

Sur quelques nouveaux dérivés des acides gras, par M. H. GAL (1).

L'acide glycolique se produit dans la réaction de la potasse sur l'acide monobromacétique. La formation de cette substance est expliquée au moyen de la formule



On voit donc qu'on peut considérer l'acide glycolique comme dérivant de l'acide acétique par la substitution du groupement HO^2 à l'équivalent d'hydrogène. Ne pouvait-on espérer qu'en employant, au lieu de potasse, certains sels formés par cette base, on obtiendrait des acides plus complexes, qui ne différeraient de l'acide glycolique qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène serait remplacé par un équivalent d'éthyle, de méthyle, etc., ou par un équivalent d'acétyle, de butyryle, etc.

Guidé par ces idées, j'ai pu préparer quelques éthers formés par de nouveaux acides (2).

Éther glycolique monoacétylé. — Ce composé s'obtient en chauffant dans des tubes scellés, et à la température de 100° , une dissolution alcoolique d'éther monobromacétique avec de l'acétate de potasse. Au bout de quelques heures, la réaction est complète, et, si l'on reprend par l'eau le contenu des tubes, il se sépare un liquide dont la densité est à peu près égale à l'unité. Cette substance, lavée à l'eau distillée, puis desséchée sur le chlorure de calcium, bout à 180° . L'analyse lui a assigné la formule :



En effet, 0,566 de matière, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont fourni 0,370 d'eau et 1,022 d'acide carbonique; d'où

	Trouvé.		Exigé.
C	49,2	C	49,3
H	7,3	H	7,5

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1086 (1866).

(2) Les expériences de M. Gal ont été précédées par celles de MM. Strecker, Wurtz et Wislicenus qui ont décrit les acides benzoglycolique, butyrolactique, benzolactique, etc., analogues aux acides décrits dans le présent article. — Voy. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 54; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LIX, p. 177; *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 277 (1865).

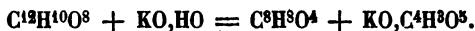
(Rédact.)

Ce composé est donc un isomère de l'éther succinique, mais ses propriétés sont bien différentes.

Si l'on chauffe ce corps, sous pression, avec une dissolution alcoolique de potasse, on obtient un mélange d'acétate et de glycolate de potasse. Si, au lieu d'opérer ainsi, on distille le nouvel éther sur des fragments de potasse caustique, il passe dans le récipient un liquide qui bout à 75°, tandis qu'il reste dans la cornue un corps cristallin.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et fournissent par l'azotate d'argent un précipité blanc qui, se dissolvant dans l'eau à 100°, donne naissance par le refroidissement à de petites paillettes nacrées.

0,280 de ce sel d'argent ont fourni 0,167 d'argent métallique, ce qui donne 59,5 pour 100; la formule du glycolate d'argent exige 59,3 d'argent. Quant au liquide distillé, ses propriétés et son analyse montrent son identité avec l'éther acétique. D'après cela, l'action de la potasse caustique sur le composé étudié peut être représentée par l'équation suivante :



Ce corps, traité par la potasse, ne se comporte donc pas comme les éthers ordinaires, en produisant un sel unique et de l'alcool; mais il se dédouble en un sel et un éther plus simple, ou en deux sels et alcool.

J'ai voulu rechercher alors quelle serait l'action des hydracides sur cette nouvelle substance. J'en ai saturé quelques grammes avec de l'acide bromhydrique, et j'ai chauffé cette dissolution à la température de 100°. Après plusieurs traitements de ce genre, j'ai distillé au bain-marie le produit de la réaction et j'ai obtenu dans le récipient un liquide plus dense que l'eau, d'une saveur sucrée et bouillant à 40°. C'était du bromure d'éthyle. Le résidu de cette distillation était visqueux, et pour m'assurer si c'était un acide unique ou un mélange de deux acides, je l'ai traité par l'alcool : il s'est alors formé de l'acétate et du monobromacétate d'éthyle. La substance restée dans la cornue était donc un mélange d'acide acétique et d'acide monobromacétique.

La formule rendant compte de l'action de l'acide bromhydrique sur le composé $C^{12}H^{10}O^8$ est donc la suivante :

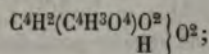


D'après les diverses réactions que je viens d'énumérer, ce nouveau composé peut donc être considéré, soit comme de l'éther acétique dans

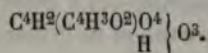
lequel 1 molécule d'hydrogène serait remplacée par le groupement



sa formule pourrait alors s'écrire

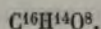


soit comme de l'éther glycolique dans lequel 1 équivalent d'acétyle aurait pris la place d'un équivalent d'hydrogène. Dans ce cas, ce corps devrait être représenté par la formule



Ces deux formules rendent également bien compte des diverses réactions fournies par ce corps; mais l'indécision tenant à ce que cette substance provient de l'action réciproque de deux corps dérivés d'un même acide, il suffira, pour éloigner toute incertitude, de changer l'une des substances réagissantes. Nous devons alors obtenir un composé dont la constitution nous sera indiquée par son dédoublement.

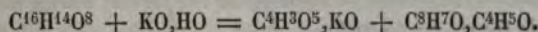
Action du butyrate de potasse sur l'éther monobromacétique. — Ces corps, placés dans les mêmes conditions que l'acétate de potasse et le monobromacétate d'éthyle, fournissent une substance insoluble dans l'eau, d'une densité peu différente de celle de ce liquide, dont le point d'ébullition doit être fixé entre 205 et 207°. Sa composition est représentée par la formule :



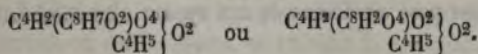
En effet, 0^{sr}310 de matière ont donné, par l'oxyde de cuivre, 0^{sr},623 d'acide carbonique et 0^{sr},220 d'eau.

	Calculé.		Exigé.
C	54,8	C	55,1
H	7,9	H	8,0

Cette substance, distillée sur des fragments de potasse humides, a fourni de l'éther butyrique et du glycolate de potasse. La formule suivante rend parfaitement compte de cette décomposition :

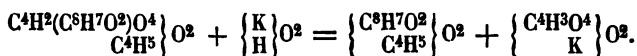


La constitution de ce nouveau composé ne peut être représentée que par l'une des deux formules suivantes :



La première me paraît plus admissible, car elle rend mieux compte

de l'action que ce corps éprouve de la part de la potasse, et qui doit alors se traduire par l'équation



glycolique
monobutyrique Le composé que je viens de décrire peut donc être regardé comme de l'éther ~~butyrique~~ *butyllactique* monoacétylé. (1)

J'ai encore préparé, en opérant d'une manière analogue, d'autres éthers dont je vais dire quelques mots.

Éther butyllactique monobutyrlé. — Ce corps s'obtient par l'action réciproque du butyrate de potasse et de l'éther monobromobutyrique. Il bout à 215° et se décompose par la potasse en éther butyrique et en butyllactate alcalin.

Éther butyllactique monoacétylé. — Ce composé est isomère avec l'éther glycolique monobutyrlé. Son point d'ébullition doit être fixé à 198°. Traité par la potasse, il fournit de l'éther acétique et du butyllactate de cette base.

Le procédé qui vient de me servir pour préparer ces composés est d'une application générale, et les substances que l'on peut obtenir en l'employant sont très-nombreuses. On conçoit, en effet, qu'en faisant réagir des sels, non-seulement sur des éthers monobromés, mais encore sur des éthers bibromés et tribromés, il se produira des substances plus ou moins complexes et différentes de ces éthers, en ce que 2 ou 3 molécules d'hydrogène seraient remplacés par le même nombre d'équivalents de radicaux oxygénés.

Nouvel appareil de fusion ou de chauffage par le gaz,
par M. Ad. PERROT.

Cet appareil se compose de deux parties distinctes, qui peuvent être facilement séparées ou réunies.

La première de ces parties, à laquelle se rapportent toutes les lettres depuis *a* jusqu'à *M*, est l'appareil de combustion proprement dit; cet appareil peut être appliqué au chauffage en général.

La seconde de ces parties, à laquelle se rapportent toutes les autres lettres, est le fourneau de fusion.

La figure qui accompagne cette note représente, à l'échelle d'un dixième, une section par un plan diamétral et vertical d'un fourneau de fusion au gaz posé au-dessus de son appareil de combustion.

(1) Il doit y avoir ici une erreur de rédaction et l'auteur a voulu dire, sans doute, *éther butyro-glycolique*.
(Rédaet.)

Description de l'appareil de combustion.

Le gaz arrive par le tube *a*, dont le diamètre est proportionné au volume de gaz à brûler. Il traverse le robinet *b*, qui sert à régler son arrivée dans l'appareil. La clé de ce robinet porte une poignée avec une aiguille *bb* qui indique sur un cadran le degré d'ouverture du robinet.

Après avoir traversé le robinet *b*, le gaz arrive dans un anneau creux appelé *couronne*, désigné par les lettres CC. Cette couronne, placée horizontalement, porte à sa partie supérieure un certain nombre de petits becs; leur nombre peut varier avec les dimensions du fourneau; ces becs sont également espacés entre eux; chacun d'eux est logé dans le bas d'un tube recourbé *ff*. Les tubes *ff* sont eux-mêmes entourés dans le bas par des viroles mobiles qui peuvent tourner à frottement doux à l'extérieur du tube *f*. Ce tube est percé à la hauteur de l'ouverture du bec d'une fenêtre ovale, carrée ou circulaire *e* qui correspond à une ouverture de même forme et de même grandeur percée à la même hauteur dans la virole-enveloppe *F*, de sorte qu'en faisant tourner cette virole on fait entrer à volonté l'air extérieur par la fenêtre *e* ou l'on l'intercepte son arrivée.

La position du tube *f*, par rapport à la couronne *c* et au bec *d*, est importante; la cheminée percée dans le bec *d*, pour laisser échapper le gaz à partir de la couronne, dans le tube *f*, a une direction verticale; le tube *f* au contraire est incliné de quelques degrés par rapport à l'axe de cette cheminée. Par cette disposition on obtient un mélange plus complet du gaz fourni par la cheminée *d* avec l'air fourni par la fenêtre *e*.

Le tube *f*, d'abord droit, se recourbe ensuite pour pénétrer sous un angle de 45° environ dans l'intérieur d'un anneau horizontal; il se termine à l'intérieur de cet anneau par un appendice *g*, long de quelques centimètres, dans lequel son extrémité entre à frottement doux.

La projection horizontale et la projection verticale de cette extrémité et de cet appendice sont représentées dans la coupe A et dans la figure principale. C'est par cet appendice *g* que sort le mélange d'air et de gaz qui doit être dirigé dans le fourneau de fusion. L'addition de cet appendice a une grande importance, non-seulement parce qu'en changeant sa forme, sa longueur et son inclinaison on peut obtenir des flammes de nature un peu différentes suivant la dimension des creusets ou du fourneau, et suivant la quantité et la nature

de la matière à fondre ou la quantité du gaz, mais encore parce que cet appendice étant la seule partie de l'appareil de combustion qui puisse dans certains cas se détériorer par l'action de la chaleur, il peut être changé facilement et à très-peu de frais.

Cet appendice est pourvu d'un petit talon relevé, percé d'un trou qui s'applique contre une cheville ou arrêt fixé à la couronne, ce qui le maintient dans une position fixe.

La couronne supérieure est portée par trois ou quatre pieds en fer; en outre la même couronne porte une espèce d'étrier qui lui est solidement vissé ou rivé; cet étrier porte lui-même un tube vertical K muni d'une vis de serrage. Dans le tube K est un cylindre terminé par une petite plate-forme à rebords; c'est sur cette plate-forme que se place la pièce en terre réfractaire ou fromage *i*, dont les dimensions et la forme varient suivant les cas, et qui est destinée à supporter le creuset contenant les matières à fondre.

La vis de serrage permet de faire varier la hauteur du creuset dans le fourneau.

M est une poignée au moyen de laquelle on peut ouvrir ou fermer simultanément toutes les fenêtres *e*, par un mécanisme qui sera décrit plus loin.

Description du fourneau de fusion.

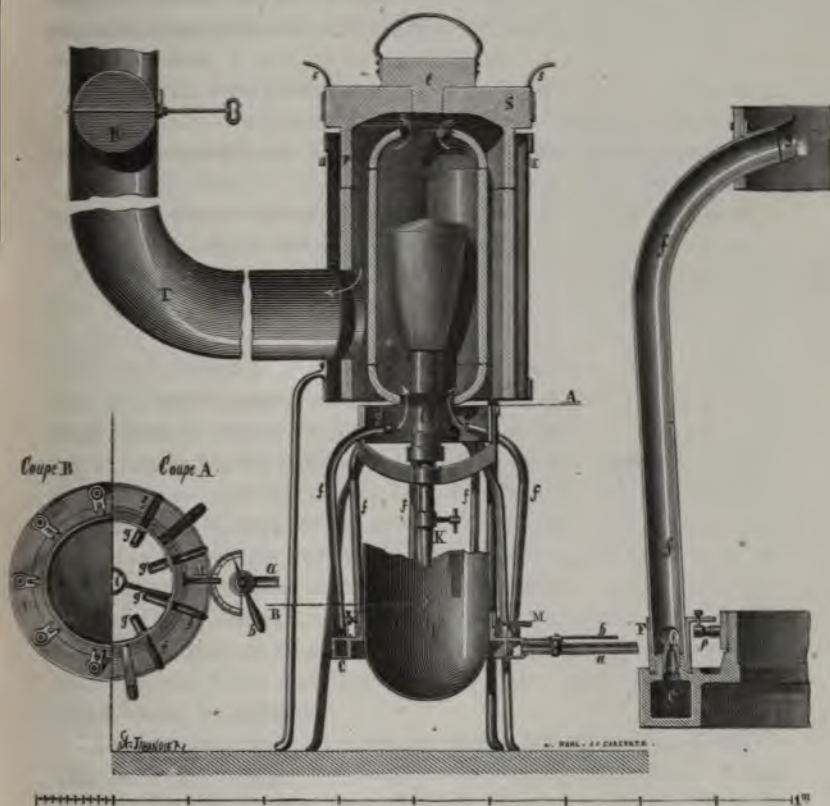
Le fourneau de fusion se compose, à l'intérieur, d'un moufle cylindrique, vertical, terminé à la partie supérieure et à la partie inférieure par des calottes distinctes et qui sont percées d'ouvertures circulaires.

Ce moufle est entouré d'un cylindre également en terre réfractaire *rr*; il est d'un plus grand diamètre et porte sur le côté, à peu de distance de sa base, une ouverture rectangulaire ou circulaire en communication avec la cheminée T. L'espace compris entre le moufle et l'enveloppe circulaire est proportionné à la quantité de gaz nécessaire pour les fontes.

Le moufle intérieur, ainsi que le cylindre extérieur *rr*, sont supportés par une base en fer et entourés d'une enveloppe cylindrique en tôle *uu*; cette enveloppe communique avec la cheminée par l'ouverture circulaire ou rectangulaire *xx*, et le tout est supporté par trois ou quatre pieds en fer rivés à l'enveloppe du fourneau de fusion; l'écartement de ces pieds doit être tel que l'on puisse introduire l'appareil de combustion sous le fourneau de fusion à travers l'espace laissé

• APPAREIL DE M. PERROT POUR LE CHAUFFAGE PAR LE GAZ

(Voir page 334)



libre entre deux de ces pieds. Une soupape à papillon R sert à régler le tirage; la clef fait fonction d'aiguille indicatrice du degré d'ouverture de la soupape.

On peut, dans la partie de la cheminée la plus rapprochée du fourneau, installer une étuve de forme variable pour recuire les creusets, chauffer les lingotières, et on peut aussi, dans certains cas, y placer un appareil convenable pour profiter de la chaleur perdue, et l'utiliser à chauffer l'air et même le gaz qui doivent servir à la combustion.

Le cylindre r supporte un couvercle S également en terre réfractaire; ce couvercle est maintenu par une virole extérieure en fer munie de deux oreilles ou poignées ss servant à le déplacer ou à le mettre en place.

Le couvercle S est percé à son centre d'un trou ayant à peu près le même diamètre que le trou q' de la calotte; ce trou est fermé par un bouchon t consolidé par une virole en fer portant une poignée servant à mouvoir le bouchon. C'est par cette ouverture que l'on peut surveiller la fusion et mettre dans le creuset soit de nouvelles quantités de matières à fondre, soit des réactifs.

Régulateur des prises d'air. — Pour régler la quantité d'air que l'on veut admettre par les ouvertures e, qui sont au bas des tubes f, j'ai adopté la disposition suivante : sur un couvercle annulaire cylindrique, ayant le même axe de figure que la couronne et faisant corps avec elle, peut tourner, en glissant à frottement, un anneau, dont le mouvement est limité par un double talon d'arrêt.

L'anneau porte un manche M qui sert à le faire mouvoir. Il porte de plus des appendices saillants p en nombre égal à celui des tubes f. Les petites viroles mobiles F, qui entourent le bas des tubes f, portent des appendices dirigés horizontalement du côté de l'anneau, et ces appendices ont une fente ou rainure dans laquelle s'engage une partie saillante fixée verticalement sur les appendices p de l'anneau. Par cette disposition, en faisant mouvoir le manche M de l'anneau, on ouvre ou l'on ferme simultanément, et d'une quantité parfaitement égale, toutes les fenêtres e.

La figure destinée à faire voir les détails des brûleurs proprement dits, est à une échelle amplifiée. Ces brûleurs correspondent à douze numéros au moins des creusets de Paris, du n° 8 au n° 20. Mais pour fondre avantageusement dans des creusets de volumes aussi différents, il faut deux ou trois fourneaux, qui tous trois peuvent fonctionner avec le même brûleur.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

On a vu que le fourneau de fusion par le gaz, dont on vient de lire la description, se composait de deux parties, le fourneau proprement dit et l'appareil de combustion.

Ce dernier appareil peut être d'un usage général et la fusion des métaux n'est qu'un cas particulier des applications du principe qui a déterminé la disposition adoptée.

On connaît depuis plusieurs années, sous le nom de bec ou brûleur de Bunsen, une lampe à gaz qui l'emporte sur tous les autres appareils qui ont été proposés pour le chauffage par le gaz.

Le gaz, en brûlant dans cet appareil, donne bien toute la chaleur qu'il doit donner, mais la flamme produite est loin de présenter dans toutes ses parties une température uniforme et des propriétés chimiques identiques, aussi ne peut-on employer cette lampe avec avantage pour chauffer des creusets.

Différents artifices ont été employés pour rendre cette flamme plus homogène, et en particulier M. Gore, en Angleterre, est parvenu à un résultat plus satisfaisant en terminant la partie supérieure de gros becs de Bunsen par des obturateurs composés d'un grand nombre de lames parallèles ou rayonnantes, toutes séparées les unes des autres par un espace vide.

Ces espaces creux, ainsi formés, donnent passage à des couches attenant d'air arrivant par les côtés, ou à des mélanges de gaz et d'air arrivant de bas en haut. Le résultat est une flamme plus uniforme; mais pour que l'appareil fonctionne, il faut qu'il pénètre dans le corps même du fourneau, afin que par le tirage qui s'établit, l'air ambiant soit appelé avec une énergie suffisante. Cette condition entraîne la destruction de la partie supérieure de l'obturateur, surtout lorsque les fontes se prolongent pendant plusieurs heures. Une autre cause de détérioration est la position même du brûleur par rapport au creuset; il se place nécessairement sous ce dernier et, dans le cas d'une coulée, la matière en fusion pénètre forcément entre les cloisons de l'obturateur, qui, le plus souvent, ne peut plus fonctionner.

Il était donc important de combiner un appareil de combustion ou brûleur fournissant une flamme aussi homogène autant que possible, et cela sans placer sous l'ouverture du fourneau d'autres parties de l'appareil que celles destinées à supporter le creuset. Il fallait de plus que la flamme tout entière pût à volonté devenir oxydante, réductrice ou neutre, tout en produisant le maximum de température.

En cherchant à résoudre ce problème, je suis arrivé, après de nombreuses expériences, à la conclusion suivante, qui, à mes yeux, est la partie essentielle de mon invention, la fusion des métaux n'étant qu'un cas particulier, et la même combinaison pouvant donner des résultats exceptionnels pour le chauffage de tous les fourneaux ou mouffles employés dans les arts et l'industrie, et pouvant aussi être appliquée comme source de chaleur dans les calorifères.

Pour tirer le meilleur parti de la combustion d'un gaz, lorsque le but de cette combustion est de développer de la chaleur et lorsque cette chaleur doit être également répartie, il faut que la colonne de gaz en ignition dans laquelle on place le corps à chauffer, creuset, moufle, caisse à circulation d'air ou d'eau, etc., soit formée de plusieurs flammes distinctes; l'appareil qui produit ces dernières et le fourneau qui les reçoit doivent être combinés de telle sorte que les flammes pénètrent dans le fourneau sans se confondre, ne rencontrent dans leur trajet que des surfaces aussi peu conductrices que possible et susceptibles d'atteindre une température très-élevée; ces surfaces doivent surchauffer les colonnes isolées formées par ces flammes, qui, seulement alors, doivent se réunir en un seul faisceau.

Le degré d'écartement de ces flammes au moment de leur entrée dans le fourneau, doit être tel qu'il ne puisse pas pénétrer avec elles une plus grande quantité d'air que celle qui est nécessaire à une combustion complète, chaque flamme doit être isolée de celles qui l'avoi-sinent pour être, au moment de son entrée dans le fourneau, enveloppée de toutes parts par l'air qui pénètre en même temps qu'elle.

Tels sont les principes qui m'ont conduit à la combinaison de l'appareil de combustion et du fourneau proprement dit. Quant à ce dernier, il se compose, comme on l'a vu, d'une enveloppe cylindrique qui n'offre rien de particulier; l'orifice de sortie peut varier, comme on l'a vu plus haut, et être circulaire ou rectangulaire.

La partie la plus importante est le cylindre intérieur ou moufle qui, lorsque l'appareil fonctionne, se trouve chauffé sur les deux surfaces.

Ce moufle est composé de trois parties mobiles, dont deux en forme de voûte. Ces deux parties, et plus spécialement la partie inférieure, jouent un rôle important; elles réfléchissent la chaleur sur le creuset qui se trouve placé comme dans un fourneau réverbère. La calotte inférieure, qui doit faire saillie hors du fourneau, influe sur l'arrivée du mélange gazeux et de l'air, de telle manière que sa suppression entraînerait à elle seule un changement complet des proportions générales du fourneau; elle permet en particulier de doubler la

quantité de gaz employée sans que l'on soit obligé d'augmenter la section des arrivées d'air.

Le couvercle S et la calotte supérieure peuvent ne former qu'une pièce unique pourvue de carnaux ou d'ouvertures permettant à la flamme de passer de l'intérieur du moufle au dehors. On doit remarquer que dans la figure il forme une pièce détachée, et qu'il est dans ce cas voûté à sa partie inférieure; à l'aide des poignées il peut être enlevé facilement lorsque la fusion est terminée. Il suffit alors d'ôter la calotte pour atteindre facilement le creuset.

Quant à la partie médiane, la forme cylindrique n'a été adoptée que pour en faciliter l'exécution et permettre, dans un même fourneau, l'emploi de creusets de formes et de dimensions variées; la forme d'un creuset tronqué donne des résultats plus avantageux à condition qu'elle corresponde pour les proportions au creuset dans lequel on veut fondre.

Les principaux avantages qu'offre la disposition que je viens de décrire sont les suivants :

Les températures les plus élevées peuvent être obtenues sans qu'il soit nécessaire d'employer des souffleries ou de l'air comprimé. Pour toutes les fontes d'or, de cuivre rouge, fontes de fer blanches ou grises, un tirage obtenu par deux ou trois mètres de tuyaux est suffisant, ce qui permet d'établir les appareils de fonte aux étages les plus élevés des maisons sans avoir à se préoccuper des conditions atmosphériques.

Emploi du gaz aux pressions généralement adoptées par les compagnies.

Suppression du combustible solide et par conséquent des cendres.

Possibilité de recueillir entièrement le métal en cas de rupture du creuset.

Possibilité de recueillir la fonte sans retirer le feu. Possibilité de régler la température et de la maintenir indéfiniment; la suppression de l'arrivée du gaz dans l'appareil étant la seule cause d'arrêt, absence de surveillance ou d'entretien du combustible pendant les fontes.

Les creusets, n'étant plus en contact avec les charbons ou les cendres, ne s'usent que de l'intérieur à l'extérieur, par les réactifs, et peuvent durer beaucoup plus longtemps.

Enfin, économie notable dans le combustible, toute la chaleur pouvant être au centre dans le fourneau même, et la durée des fontes étant considérablement réduite.

Nota. — Les fourneaux de M. Perrot peuvent être établis de toutes les grandeurs, et le même brûleur peut servir pour les creusets de 97 centimètres cubes jusqu'à plus de 2 litres de capacité; le fourneau seul change.

Avec un fourneau moyen destiné aux creusets numéros 11, 12, 13, 1000 litres suffisent pour fondre 3 kilog. de cuivre rouge, et 4 kilog. d'or à 0,850 n'exigent que 400 litres de gaz.

En adaptant aux mêmes fourneaux un tirage plus énergique, c'est-à-dire de 8 à 18 mètres au lieu de 2 à 3, on obtient les températures les plus élevées des feux de forge ou des fourneaux à vent. On fond le nickel métallique, et avec quelques modifications apportées aux proportions des fourneaux et au mode de tirage, on arrive à des températures plus élevées. L'auteur applique maintenant au chauffage des moules le principe énoncé plus haut qui a donné des résultats remarquables pour la fonte des métaux.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du noir de platine, du rhodium, du ruthénium et de l'iridium sur l'eau de chlore, les hypochlorites, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, par M. SCHÖNBEIN (1).

Le noir de platine introduit dans l'eau de chlore très-concentrée en dégage de l'oxygène; le ruthénium en éponge agit plus énergiquement, et dans l'espace de 10 minutes on peut recueillir plusieurs centimètres cubes d'oxygène; le rhodium agit comme le ruthénium, mais l'iridium n'a qu'une action très-lente. Ces métaux agissent donc à la manière de la lumière sur l'eau de chlore.

Ces métaux agissent de même, et avec une intensité à peu près égale, sur la solution des hypochlorites.

Ces mêmes métaux transforment rapidement l'ozone en oxygène inactif. Aussi l'oxygène qui se dégage par l'action de ces métaux sur les hypochlorites et sur l'eau oxygénée est-il de l'oxygène inactif. Nous

(1) *Naturforsch. Gesellsch. in Basel*, t. iv, p. 286.

ne pouvons suivre l'auteur dans les explications qu'il donne de ces phénomènes.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la précipitation du nickel à l'état de sulfure,
par M. STOLBA (1).

On sait que lorsqu'on précipite le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur filtrée retient souvent du sulfure de nickel en dissolution, surtout lorsque la liqueur est ammoniacale et lorsque le sulfhydrate est jaune. On obvie à cet inconvénient en opérant la précipitation sans s'inquiéter si elle est complète, puis à la liqueur filtrée qui est brune lorsqu'elle retient du nickel, on ajoute une solution d'azotate mercureux et l'on agite; le sulfure de mercure en se précipitant entraîne tout le sulfure de nickel; on réunit ces sulfures sur un filtre et on les grille en même temps que le premier précipité, pour se débarrasser du sulfure de mercure.

Séparation du cobalt et du nickel, par M. H. FLECH (2).

Lorsqu'on ajoute du sulfure d'ammonium à une solution ammoniacale de cobalt et de nickel, qu'on chasse toute l'ammoniaque par l'évaporation, et qu'on ajoute ensuite du cyanure de potassium, le sulfure de cobalt se dissout d'autant moins que la liqueur a été plus longtemps exposée à l'air avant l'addition du sulfure ammonique, c'est-à-dire que les combinaisons roséocobaltiques et purpuréocobaltiques ont eu le temps de se former. Ce caractère peut servir à reconnaître le cobalt en présence du nickel. Si, après le traitement ci-dessus, on n'a affaire qu'à du nickel, le précipité de sulfure se dissout instantanément, en donnant une solution jaune et limpide; des traces seulement de sulfure de cobalt qui se dissoudraient, donneraient au contraire une liqueur colorée en brun intense. S'il n'y a que peu de cobalt, une demi-heure d'exposition à l'air de la solution ammoniacale suffit pour que le sulfure de cobalt ne se dissolve pas dans le cyanure de potassium; si, au contraire, le cobalt domine, la liqueur ammo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 53 (1866), n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 303 (1866), n° 5.

niacale doit subir l'action de l'air pendant 12 heures. L'addition de sels ammoniacaux ou l'action de l'ozone accélèrent beaucoup cette transformation. Cette méthode peut servir même à la séparation quantitative du cobalt et du nickel, et est surtout applicable lorsque le cobalt est en petite quantité par rapport au nickel.

Méthode analytique nouvelle pour distinguer les matières colorantes, fondée sur les phénomènes que ces matières présentent lorsqu'on les éclaire avec de la lumière homogène, par M. W. PREYER (1).

M. Preyer éclaire le porte-objet du microscope avec les divers rayons élémentaires du spectre.

La lumière jaune est assez vive pour permettre les observations les plus délicates; viennent ensuite, par ordre d'intensité, l'orangé, le rouge, le vert, le bleu et l'indigo.

Le sang humain ou le sang de grenouilles, éclairé successivement avec ces divers rayons, offre les phénomènes suivants :

Dans la lumière rouge, les globules oxygénés apparaissent d'un rouge intense; dans la lumière orangée et les parties les moins réfrangibles du jaune, ils sont également rouges; dans le jaune le plus réfrangible ils ne sont plus que rougeâtres. Dès que le champ passe au vert, les globules perdent entièrement leur couleur rouge, et deviennent complètement noirs dans le vert le plus voisin du jaune. Dans le vert extrême ils s'éclaircissent un peu. Dans le bleu et le violet, on voit reparaître une teinte rougeâtre.

Il résulte de là que les globules renferment une substance qui absorbe avec le plus d'énergie les rayons verts, et comme l'hématoglobine de M. Hoppe-Seyler offre précisément dans le vert la force d'absorption maximum, il est tout au moins probable que cette substance est de l'hématoglobine, et il résulte de là une nouvelle preuve que ce corps représente réellement la matière colorante du sang vivant.

On peut tirer de ces faits une méthode très-sensible pour rechercher la présence du sang.

Il suffirait, en effet, d'amener sur le porte-objet 3 ou 4 globules ou leur matière colorante et de chercher s'ils offrent dans les diverses lumières homogènes des phénomènes d'absorption correspondant aux raies d'absorption de l'hématoglobine, en admettant toutefois qu'il n'existe aucune autre substance qui se comporte comme l'hématoglobine.

(1) *Schultzer Archiv. für mikro. anat.*, t. II, 1866.

Ce procédé permet encore de distinguer, sur de très-faibles doses, des pigments qui se ressemblent au point de vue de la couleur et des propriétés optiques.

La substance est observée en cristaux ou en masses amorphes que l'on peut étaler sur un tissu. On fixe un même point du champ en faisant varier la lumière; on note les teintes pour lesquelles le pigment perd sa couleur, se fonce, devient noir ou conserve sa plus grande intensité.

Cette expérience permet de conclure à l'apparence du spectre transmis à travers une solution du corps. Ainsi les rayons qui produisent le maximum d'obscurcissement manqueront en tout ou en partie dans ce spectre; réciproquement, le spectre d'une matière colorante étant connu, on peut démontrer la présence de cette matière colorante par les apparences qu'elle révélera au microscope.

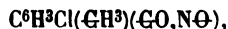
Les substances dichroïques se comportent dans la lumière homogène comme deux corps non dichroïques, mais seulement en couches minces; en couches plus épaisses, elles offrent les caractères des corps non dichroïques.

CHIMIE ORGANIQUE.

Faits pour servir à l'histoire du xylène, par M. A. VOLLBRATH (1).

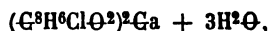
Le xylène monochloré, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{CH}^3)^2$, s'obtient par l'action du chlore sur le xylène en présence d'un peu d'iode. C'est un liquide incolore bouillant à 183-184°, plus dense que l'eau.

Le xylène chloré se transforme facilement par l'acide chromique en acide parachlorotoluïque,



cristallisable en fines aiguilles très-peu solubles et fusibles à 203°. Il ne se produit pas d'acide correspondant à l'acide téréphtalique.

Le parachlorotoluate de calcium,



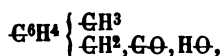
forme de fines aiguilles solubles dans l'eau.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 488.

Le sel de baryum, $(C^8H^6ClO^2)^2Ba + 3H^2O$, ressemble au sel de calcium.

Le chlorure de tolyle, $C^6H^4(CH^3)(CH^2Cl)$, est un liquide d'une odeur désagréable, bouillant à 193° , et qui s'obtient par l'action du chlore sur le xylène bouillant; il représente le chlorure correspondant à l'alcool toluïque.

Le chlorure de tolyle, traité par le cyanure de potassium en présence d'alcool, puis par la potasse, donne l'acide *alpha-xylylique*,



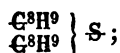
qu'on met en liberté par l'acide chlorhydrique. Il cristallise en larges aiguilles brillantes, fusibles à 42° et très-solubles dans l'eau.

Le sel de calcium, $(C^9H^9O^2)^3Ca + 4H^2O$, est soluble et ressemble au benzoate.

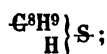
L'acétate de tolyle, $C^2H^3O^2, C^8H^9$, s'obtient par l'ébullition du chlorure de tolyle avec l'acétate de potassium, ou mieux, d'argent. Doué d'une odeur agréable, bouillant à 226° , la potasse alcoolique le transforme facilement en alcool toluïque.

Le tolyle $\left\{ \begin{array}{l} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{array} \right.$ s'obtient par l'action du sodium sur le chlorure de tolyle; c'est un liquide épais, bouillant à 296° .

Le sulfure ou le sulfhydrate de potassium agissent très-énergiquement sur le chlorure de tolyle et donnent, le premier, le *sulfure de tolyle*,



le second, le *sulfhydrate*,



ce sont des liquides d'une odeur très-désagréable; le sulfhydrate donne avec une solution alcoolique de sublimé corrosif un précipité blanc volumineux, et avec l'acétate de plomb un précipité jaune.

L'amide toluïque s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure dérivé de l'acide toluïque; il forme de longues aiguilles fusibles à 155° .

Le nitrile toluïque est un liq. oléagineux bouillant à 215° et qui s'obtient par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'amide précédente.

Sur le sulfobenzol, ou sulfure de toluylène, par M. FLEISCHER (1).

Le sulfobenzol (l'expression sulfure de toluylène conviendrait mieux) $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}$ s'obtient en traitant le toluène bichloré (chlorobenzol) par une solution alcoolique de sulfhydrate potassique. Il cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles blanches, brillantes, et dans l'éther en prismes quadrangulaires transparents; il se dissout aussi dans la benzine. Il fond à $68-70^\circ$ et se décompose à une température plus élevée en donnant du toluylène, C_7H_6 , du sulfure de tolallyle,

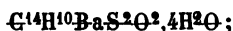


et du thionessale



Le brome le transforme en un liquide incristallisable, doué d'une odeur très-pénétrante.

L'acide azotique transforme le sulfure de toluylène en acide sulfurique, acide benzoïque et un acide renfermant $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}$, se déposant de l'eau bouillante à l'état d'une poudre cristalline jaunâtre et cristallisant dans l'alcool ou la benzine en aiguilles soyeuses réunies en faisceaux, et renferme alors une demi-molécule d'eau de cristallisation qui se dégage à 110° ; cet acide noircit à 160° sans fondre. Son sel de baryte renferme



il est soluble dans l'eau, d'où il se dépose en croûtes cristallines; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Cet acide ne paraît pas identique avec l'acide thiobenzoïque.

En même temps que le sulfure $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}$, il se produit le bisulfure



qui se forme sans doute par la présence de polysulfure de potassium dans le sulfhydrate employé. C'est une huile colorée soluble dans les alcalis et formant avec l'oxyde de mercure une combinaison

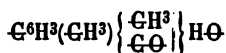


Le sulfure de potassium donne avec le toluène chloré une huile incristallisable, qui se comporte à la distillation comme le sulfure de toluylène.

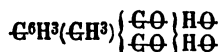
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 499.

Sur les produits d'oxydation du cumène du goudron de houille
(triméthyle-benzène), par MM. HIRZEL et BEILSTEIN (1).

Le cumène, sous l'influence des agents d'oxydation, se comporte comme le xylène; il donne d'abord de l'acide *xylylique*



puis de l'acide insolinique



Acide xylylique, $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$. — Pour obtenir cet acide, on traite le cumène comme on traite le xylène pour obtenir l'acide toluïque. On opère l'oxydation avec de l'acide azotique, étendu de deux fois son volume d'eau, puis on traite l'acide obtenu par l'étain et l'acide chlorhydrique pour détruire les acides nitrés qui auraient pu se former; puis on distille le produit avec de l'eau; l'acide xylylique distille avec l'eau, tandis que l'acide insolinique reste dans le résidu. Lorsque le cumol employé n'est pas pur, il distille en même un liquide huileux: on change de récipient lorsqu'on s'aperçoit qu'il passe un produit cristallin, qui est l'acide xylylique. Cet acide fond dans l'eau bouillante; à l'état sec, il fond à 103° et bout à 273°. Il est très-peu soluble dans l'eau froide. Il est probablement identique avec l'acide xylylique obtenu synthétiquement par M. Kekulé, quoique celui-ci fonde à 122°.

Le *xylylate de chaux* forme des aiguilles brillantes groupées en étoiles; il renferme



Le *sel de baryte*, $2(\text{C}^9\text{H}^9\text{O}^2)\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$, forme des lamelles brillantes incolores.

L'*ether xylylique*, $\text{C}^9\text{H}^9(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^2$, est une huile aromatique bouillant à 233°.

L'*acide insolinique*, $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$. L'acide chromique agit énergiquement sur l'acide xylylique; le produit ressemble beaucoup à l'acide téréphtalique; il est soluble dans l'eau bouillante; il se sublime sans fondre; c'est l'acide insclinique qui ne donne pas de produits d'oxydation plus avancés.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 503.

**Sur l'œnanthylidène et le caprylidène, par MM. LIMPRICHT
et RUBIEN (1).**

M. Limpricht a déjà, en 1857, attiré l'attention sur un hydrocarbure $C^{7}H^{12}$ dérivé du chlorure d'œnanthylène, par l'action de la potasse alcoolique; mais il ne poursuivit point l'étude de ce corps, qui était en définitive le premier hydrocarbure connu de la série $C^{n}H^{2n-2}$.

Pour obtenir l'œnanthylidène, on transforme l'œnanthol en chlorure $C^{7}H^{14}Cl^2$, par l'action du perchlorure de phosphore, puis, par l'action de la potasse alcoolique, en œnanthylène chloré $C^{7}H^{14}Cl$. Ce dernier enfin, traité à 140° , en vase clos, par de la potasse alcoolique, fournit l'œnanthylidène; c'est un liquide d'une odeur alliagée particulière, plus léger que l'eau et bouillant à $108-109^{\circ}$.

Le caprylidène s'obtient en traitant le bromure de caprylène par la potasse alcoolique; le caprylène bromé $C^{8}H^{16}Br$ qui se forme d'abord, possède une odeur agréable et bout à 185° . Traité à 140° par de la potasse alcoolique, il fournit le caprylidène $C^{8}H^{14}$, bouillant de 133 à 135° . Le caprylidène donne un bromure $C^{8}H^{14}Br^4$ qui constitue un liquide oléagineux d'une odeur de fenouil.

**Action du glycol monosodé sur le monoacétate de glycol,
par M. MOOS (2).**

Le glycol monosodé se dissout lentement à froid dans le monoacétate de glycol. Si l'on chauffe ce mélange dans une cornue à 140° pendant douze heures, en ramenant dans la cornue les vapeurs condensées, et qu'on distille ensuite jusqu'à 200° , il passe un liquide d'abord incolore et transparent, et, à la fin de la distillation, plus ou moins jaunâtre; le résidu est de l'acétate de soude. Le produit distillé, soumis à la distillation fractionnée, se partage en différentes portions; la première, bouillant entre 180° et 185° , est du monoacétate de glycol; la seconde, de 192° à 196° , est du glycol; la troisième portion, la plus considérable, bouillant vers 145° , est limpide, un peu épaisse et réfringante, et a pour composition $C^4H^{10}O^3$, qui est celle de l'alcool diéthylénique, formé d'après l'équation



(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 500.

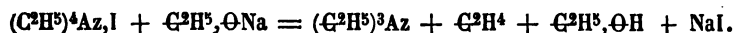
(2) *Jenaische Zeitschrift*, t. III, p. 15. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 495.

Enfin, une petite portion de liquide, bouillant à 280°, très-visqueuse, a la composition de l'alcool triéthylénique $C^6H^{14}O^4$.

L'auteur a constaté l'identité du produit principal avec l'alcool diéthylénique : sa densité à 9°,5 = 1,11 (M. Wurtz donne pour la densité de cet alcool à 0°,13). L'alcool diéthylénique donne, comme l'a montré M. Wurtz, de l'acide diglycolique par l'action de l'acide azotique, le produit obtenu donne pareillement, dans les mêmes circonstances, de l'acide diglycolique; il n'y a donc pas de doute à avoir sur son identité avec l'alcool diéthylénique.

Action de l'alcoolate de soude sur l'iodure de tétréthylammonium,
par M. R. MOHS (1).

Ces deux corps n'agissent l'un sur l'autre qu'en vase clos, à la température de 140°, maintenue pendant plusieurs jours; il se forme un liquide très-mobile et des cristaux quadrangulaires mélangés de lamelles. A l'ouverture des tubes, il sort une grande quantité d'un gaz carboné combustible et l'intérieur du tube a une réaction alcaline et une odeur d'alcool; le liquide séparé des cristaux et additionné d'éther donne un précipité cristallin formé d'iodure de sodium mélangé d'un peu de carbonate. Quant aux cristaux, ils se dissolvent en partie dans l'éther; la partie soluble renferme de la triéthylamine et la partie insoluble est formée d'iodure de sodium. En définitive, la réaction donne lieu à de l'éthylène, de la triéthylamine, de l'alcool et de l'iodure de sodium :



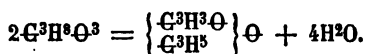
Sur le formiate d'allyle, par MM. TOLLENS et KEMP (2).

Dans la préparation de l'acide formique par le procédé de M. Lorin, lorsqu'on ne règle pas convenablement la température, il passe un acide doué d'une odeur des plus irritantes; cet acide donne par la distillation un liquide non miscible à l'eau et qui possède cette odeur encore à un plus haut degré; il ne renferme pas d'acroléine, car il commence à bouillir à 82°. Traité par la potasse, il passe un produit neutre d'une odeur analogue, et bouillant entre 95° et 106°, tandis que le résidu réduit les sels d'argent à la manière des formiates. Cette réaction indique que le produit primitif est du formiate d'allyle; les analyses ont donné trop de carbone; cela tient sans doute à la pré-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 498.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 518.

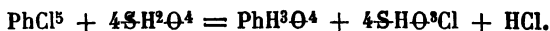
sence d'éthers allyliques supérieurs. On peut admettre que la glycérine commence par donner de l'acrylate d'allyle dont on peut représenter la formation par l'équation



L'allylate d'éthyle, comme l'a montré M. Redtenbacher, se décompose par la distillation en donnant de l'acétate et du formiate d'éthyle; peut-être l'acrylate d'allyle se comporte-t-il de même en donnant de l'acétate et du formiate d'allyle.

Sur l'action de l'oxychlorure d'acide sulfurique sur quelques composés organiques, par M. F. BAUMSTARK (1).

Parmi les combinaisons qui se forment lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur l'acide sulfurique, il en est une qui peut être regardée comme un oxychlorure SHO^3Cl , et qui se forme en vertu de l'équation suivante :



On ajoute peu à peu du perchlorure de phosphore à de l'acide sulfurique fumant; il se produit un fort dégagement de chaleur en même temps qu'il se développe beaucoup d'acide chlorhydrique; il se forme deux couches de liquide dont la supérieure augmente aux dépens de l'inférieure. Lorsque la première constitue les deux tiers de la masse totale, l'opération est terminée, on soumet à la distillation; il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et presque tout passe entre 140 et 160°. La plus grande partie de l'oxychlorure distille de 150 à 152°; son vrai point d'ébullition paraît être 151°; on n'obtient pas par la distillation fractionnée un liquide absolument pur et possédant un point d'ébullition invariable. Ce composé est huileux, légèrement coloré en aune, a une odeur piquante, corrode la peau, répand à l'air moins de fumées que l'acide sulfurique de Nordhausen, se décompose lentement, tombe au fond de l'eau et s'y décompose peu à peu en acides sulfurique et chlorhydrique; en contact avec de petites quantités d'eau, il se décompose brusquement en produisant une légère explosion.

Deux molécules d'alcool agissent énergiquement sur une molécule d'oxychlorure, et il se produit de l'acide éthylsulfurique et du sulfate éthylique en même temps qu'il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 75. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

Il se forme également du sulfate éthylique dans la réaction de l'oxychlorure sur l'éther ordinaire.

Lorsqu'on fait réagir une molécule et demie d'acide acétique sur une molécule d'oxychlorure, la réaction est énergique; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la masse résultant de l'opération, chauffée pendant quelque temps à 140° dans un courant d'acide carbonique, fournit, après neutralisation par le carbonate de baryte, du glycolsulfite et du disulfométholate de baryum.

Le *glycolsulfite de baryum* $\text{C}^2\text{H}^2\text{BaS-O}^5 + \text{H}^2\text{O}$, constitue de petites écailles cristallines peu solubles dans l'eau. Le sel de plomb :



a été obtenu également.

L'oxychlorure, en agissant sur l'acide butyrique, forme l'acide disulfopropiolique, $\text{C}^3\text{H}^8\text{S}^2\text{O}^6$, dont le sel de plomb est cristallisé.

Deux molécules d'oxychlorure exigent une molécule d'anhydride acétique pour se décomposer. On fait passer un courant d'acide carbonique, d'abord à froid, puis à 60°, sur la masse brune poisseuse; on neutralise avec du carbonate de plomb et on purifie le sel qu'on obtient. L'acide libre, $\text{C}^2\text{H}^6\text{S-O}^7$, obtenu au moyen du sel de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré, constitue un liquide sirupeux, qui, dans le vide, se prend en une masse cristalline rayonnée très-dure, se liquéfiant instantanément au contact de l'air. Il est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Le sel de sodium, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Na}^2\text{S-O}^7$, forme des croûtes cristallines lorsqu'on évapore sa dissolution aqueuse; cette dernière, additionnée d'alcool absolu, fournit de belles aiguilles blanches groupées concentriquement.

Le sel de potassium est très-soluble; il constitue des croûtes cristallines que l'alcool transforme en une poudre grumeleuse.

Le sel de baryum, $\text{C}^2\text{H}^4\text{BaS-O}^7$, cristallise en prismes hexagonaux mamelonnés, qui, humides, sont transparents, et, desséchés, d'un blanc éclatant. Ils sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Sel d'argent, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Ag}^2\text{S-O}^7$.

L'azotate d'argent, évaporé avec l'acide, n'a pas fourni ce sel, car il y a décomposition avec dépôt d'oxyde d'argent. On l'a obtenu en ajoutant de l'alcool à la dissolution; après vingt-quatre heures, en touchant le verre, il s'est précipité tout à coup de grandes feuilles cristallines, très-minces, qui dans le liquide paraissent transparentes,

et prennent un éclat nacré par la dessiccation. Ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et assez soluble dans l'eau froide.

Le sel de plomb cristallise en prismes blancs.

**Sur l'isomérisie de la série des acides gras,
par M. W. MORKOWNIKOFF (1).**

I. ACIDE ISOBUTYRIQUE. — Le *chlorure d'isobutyryle*, obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'isobutyrate de sodium, est incolore, plus dense que l'eau, facilement décomposable par la chaleur; il bout à 92°. Le chlorure de butyryle bout à 93°. L'*anhydride isobutyrique* se forme dans la préparation du chlorure précédent. Il bout à 180° et est plus léger que l'eau; l'anhydride butyrique bout à 190°.

Acide isobromobutyrique. S'obtient par l'action du brome sur l'acide isobutyrique; le liquide se prend en une masse cristalline, qu'on débarrasse du brome et de l'acide bromhydrique par un courant d'acide carbonique à chaud. Il fond à 42° (l'acide bromobutyrique est liquide à la température ordinaire), et ne peut être distillé sans décomposition. Traité par de la baryte, il donne du bromure de baryum et de l'*acide isoxybutyrique*, qu'on met en liberté par l'acide sulfurique et qu'on fait cristalliser dans l'éther. C'est un acide qui fond à 80°, et qui se sublime déjà au-dessous de 100° en longues aiguilles. Il paraît identique avec l'*acide diméthoxalique* de MM. Frankland et Duppa, fusible à 75°, 7. Ses sels de baryte et d'argent cristallisent facilement.

II. ACIDE ISOCAPROÏQUE. — Cet acide s'obtient au moyen de l'amylène (2), comme l'acide isobutyrique au moyen du propylène. On fait absorber de l'acide iodhydrique par de l'amylène, on lave à la potasse faible et on rectifie l'iode obtenu. L'acide cyanhydrique se combine aussi directement à l'amylène, mais le produit est très-peu abondant. L'iodhydrate ou le bromhydrate d'amylène sont déjà décomposés à froid par le cyanure de potassium, seulement il y a beaucoup d'amylène remis en liberté; le produit de la réaction, c'est-à-dire le cyanhydrate d'amylène $C^5H^{10}.HCy$, se transforme enfin en *acide isocaproïque* par l'action de la potasse. L'étude préalable de cet acide a montré à l'auteur qu'il diffère de celui que l'on obtient par le cyanure d'amyle $C^5H^{11}.Cy$, ainsi que de l'acide diéthylacétique de MM. Frankland et Duppa.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 501. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 53. Janvier 1866.

(2) L'auteur ne dit point quel est l'amylène qu'il emploie.

Ed. W.

L'acide isocaproïque est peu soluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Son sel de chaux est plus soluble à froid qu'à chaud. Le sel d'argent est plus soluble que le butyrate, et se sépare de sa solution bouillante en flocons cristallins; il renferme $C^6H^{11}AgO^2$.

Sur le principe toxique des feuilles du rhus toxicodendron,
par M. MARSCH (1).

Le principe vénéneux de ces feuilles n'est pas un alcaloïde volatil, comme l'avait trouvé M. Khittel, mais, d'après l'auteur, un acide que l'on obtient en faisant macérer les feuilles avec 6 p. $\frac{0}{0}$ de leur poids d'hydrate de chaux et une quantité suffisante d'eau; la liqueur, filtrée, acidulée par l'acide sulfurique, est soumise à la distillation; le produit distillé est acide et présente quelques réactions de l'acide formique; mais il donne avec les sels de plomb un précipité blanc, très-dense, qui ne se dissout que fort peu dans l'eau. Son sel de mercure n'est pas altéré par l'ébullition. L'auteur pense que cet acide est le principe vénéneux du sumac, parce que, à l'état de liberté, liquide ou en vapeurs, il produit une action vésicante sur la peau.

Sur les dérivés de l'acide oléique, par M. O. OVERBECK (2).

Dibromure d'acide oléique, $C^{18}H^{34}Br^2O^2$ (3). — Lorsqu'on ajoute par petites portions du brome à de l'acide oléique refroidi, celui-ci s'échauffe, mais sans dégagement de gaz. Le mélange se colore en jaune foncé et plus tard en brun; on saponifie avec de la potasse aqueuse, en ayant soin de n'en pas mettre plus qu'un équivalent (4). On dissout le savon formé dans l'alcool faible; on filtre et on décompose par un excès d'acide chlorhydrique. Le composé bromé s'élimine sous forme d'une huile plus dense que l'eau et qui, purifiée, est jaune, sirupeuse, inso-

(1) *Chemical News*, t. XIII, n° 112. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 218.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 134. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

(3) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

(4) Un excès de potasse produirait de l'acide monobromoléique; c'est probablement pour avoir employé un excès de potasse que M. Burg (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, 1865, p. 191) a obtenu un acide bromoléique



qui n'était peut-être qu'un mélange d'acide monobromoléique et de dibromure d'acide oléique. Toutefois, il est possible, dit l'auteur, que M. Burg ait eu entre les mains un acide oléique se comportant différemment avec le brome; le dégagement abondant d'acide bromhydrique observé pendant la réaction semble le faire croire.

luble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide s'altère peu à 100°, se colore en brun à une température plus élevée, et se décompose vers 200°.

Lorsque au lieu de se servir d'acide oléique purifié, on fait usage d'acide brut, il se forme en même temps des produits de décomposition parmi lesquels se trouve le composé



d'une consistance butyreuse, se déposant d'une solution alcoolique en cristaux granuleux.

Acide monobromoléique, $\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{BrO}^2$. — Lorsqu'on ajoute à du dibromide une dissolution alcoolique de potasse, la température s'élève et il se dépose du bromure de potassium. Après avoir séparé celui-ci, on étend d'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique; il se produit une huile qui, purifiée convenablement, est limpide, jaune clair, plus dense que l'eau, insoluble dans cette dernière, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette huile laisse déposer, après quelque temps, dans le vide, des cristaux blancs fusibles de 35 à 36°, et ne se solidifiant qu'à une température beaucoup plus basse. L'huile est de l'acide monobromoléique renfermant un peu de dibromure non décomposé, les cristaux au contraire renferment de l'acide *stéarolique* (voir plus loin). Ici la décomposition a été au-delà, et là elle est restée en deçà de l'acide monobromoléique. Il est probable que l'acide monobromoléique est une matière cristallisable fusible à une température inférieure à 35°. Avec l'amalgame de sodium on régénère de l'acide oléique.

Acide stéarolique, $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^2$. — L'acide monobromoléique, traité en vase clos par une dissolution alcoolique d'au moins deux équivalents de potasse, fournit de l'acide stéarolique en vertu de l'équation suivante



Le dibromure d'acide oléique peut servir également à la préparation de ce composé, qui, convenablement purifié, constitue des prismes longs d'un pouce environ et d'un blanc éclatant, fusibles à 48°. Cet acide est très-stable, se colore un peu en brun à 260°, se volatilise en grande partie sans décomposition; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Le sel de potasse, ainsi que celui de soude, cristallisent, quoique difficilement. L'acide stéarolique appartient à la classe des acides gras, car

ses sels alcalins donnent avec l'eau bouillante une liqueur savonneuse limpide, et il se forme facilement des sels acides de potasse et de soude cristallisant autrement que les sels neutres.

Stéarolate d'ammoniaque. — Une solution chaude d'acide stéarolique dans l'ammoniaque aqueuse laisse déposer pendant le refroidissement des feuilles nacréées; par une évaporation lente, il se forme de grandes tables rhombiques. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il se décompose par l'ébullition et fournit un sel acide sous forme d'aiguilles cristallines. Le sel neutre se décompose déjà par le simple frottement.

Stéarolate de baryum, $\left. \begin{matrix} (C^{18}H^{31}O)^2 \\ Ba \end{matrix} \right\} O^2$. — Matière cristalline soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, très-stable. Commence à se décomposer au-dessus de 200° sans fondre.

Stéarolate de calcium, $\left. \begin{matrix} (C^{18}H^{31}O)^2 \\ Ca \end{matrix} \right\} O^2 + H^2O$. — Aiguilles cristallines groupées concentriquement et agglomérées, solubles dans l'alcool froid ou chaud, insolubles dans l'éther, perdant à 150° leur eau de cristallisation et fondant en une masse vitreuse.

Stéarolate d'argent, $C^{18}H^{31}AgO^2$. — Précipité blanc granuleux, noircissant lentement à la lumière et restant encore blanc à 100° dans l'obscurité. A peine soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant avec décomposition partielle.

Dibromure d'acide stéarolique, $C^{18}H^{32}Br^2O^2$. — L'acide stéarolique se combine avec deux atomes de brome, en dégageant de la chaleur et sans production de gaz bromhydrique. Ce composé se présente sous forme d'une huile épaisse, plus dense que l'eau, insoluble dans cette dernière, et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Tétrabromure d'acide stéarolique, $C^{18}H^{32}Br^4O^2$. — Une molécule d'acide stéarolique s'unit à 4 atomes de brome sous l'influence de la lumière solaire. La combinaison, purifiée par des cristallisations dans l'alcool, se présente sous forme de grandes feuilles cristallines blanches et brillantes qui, lorsqu'elles sont sèches, ne peuvent être réduites en poudre, mais se ramollissent et deviennent pâteuses; vers 70°, elles fondent en un liquide clair.

Les essais de l'auteur sur l'action de la potasse alcoolique sur les bromures d'acide stéarolique ne sont pas terminés, mais les expériences qu'il a déjà faites font prévoir qu'il se forme des acides moins hydrogénés que l'acide stéarolique.

Dibromure d'acide monobromolétique, $C^{18}H^{33}Br^2O^2$. — L'acide monobrom-

oléique, en s'unissant au brome, dégage de la chaleur, pendant qu'il se forme une huile claire, épaisse, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait agir de la potasse alcoolique sur du dibromure d'acide monobromoléique il se forme un acide dont la composition répond à celle de l'*acide monobromostéarolique*,



Ce dernier, chauffé à 170° avec de la potasse alcoolique, fournit de l'acide stéarolique.

La potasse alcoolique, chauffée à 180° avec du dibromure d'acide élaïdique, le décompose en acide stéarolique (1).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique fumant à de l'acide stéarolique refroidi, il y a dégagement de chaleur et de vapeurs, et il se forme une liqueur verdâtre, qui laisse déposer au bout de quelque temps une matière granuleuse, qui est un mélange de trois composés, à savoir : d'acide stéaroxylique, d'acide azélique et d'une combinaison huileuse, l'aldéhyde de l'acide précédent. Il se produit principalement de l'aldéhyde azélique, 15 à 20 p. % environ d'acide stéaroxylique et très-peu d'acide azélique.

Acide stéaroxylique, $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$. — Pour séparer les trois composés obtenus, on lave la masse demi-solide avec de l'eau chaude, qui dissout l'acide azélique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide. Le résidu est dissous dans l'alcool bouillant et soumis à la filtration. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide stéarolique se dépose sous forme de tables rhombiques obliques, brillantes et légèrement colorées en jaune. Cet acide fond à 86°, ne s'altère que très-peu lorsqu'on chauffe jusqu'à 200°, et est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant et l'éther.

Stéaroxylate d'argent, $\text{C}^{18}\text{H}^{31}\text{AgO}^4$. — Poudre cristalline blanche qui, vue au microscope, se présente sous forme de fines aiguilles, insolubles dans l'éther. Chauffé à 120° dans l'obscurité, ce sel ne noircit pas.

(1) M. Burg (*loc. cit.*) a décrit le dibromure d'acide élaïdique sous le nom d'acide bromélaïdique. L'auteur a changé, et avec raison à notre avis, la dénomination de ce composé; l'acide bromélaïdique indique plutôt un acide élaïdique dans lequel le brome s'est substitué à l'hydrogène, tandis que dans la combinaison en question le brome s'est simplement ajouté à la molécule de l'acide élaïdique. Dans beaucoup de traités de chimie on affirme que l'acide sulfureux transforme l'acide oléique en acide élaïdique. Suivant l'auteur, il n'en est rien, et, dans les fabriques d'acide stéarique, la petite quantité de matière solide qui se produit au contact de l'acide sulfurique et de l'acide oléique impur ne semble pas être de l'acide élaïdique, comme on l'affirme généralement. L'acide sulfureux qui se forme ici en grande quantité est sans effet, et on peut admettre que c'est l'acide sulfurique qui exerce une action oxydante sur l'acide oléique.

Lorsqu'on le pulvérise, il devient électrique au point que le simple contact d'un corps étranger en détermine la projection dans tous les sens.

Stéaroxylate de baryum, $\left. \begin{matrix} (C^{18}H^{33}O)^2 \\ H^4Ba \end{matrix} \right\} O^6$. — Ce sel constitue un précipité

semi-solide, gluant, qui s'attache aux parois du verre; il est insoluble dans l'alcool, fusible dans l'alcool bouillant et se prend en une masse résineuse par le refroidissement. Lorsqu'on y ajoute de l'éther, il se réduit en une matière pulvérulente.

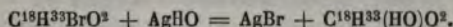
M. Burg (*loc. cit.*) a décrit l'acide oxyoléique $C^{18}H^{34}O^3$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le dibromure d'acide oléique; l'auteur a reconnu que dans ce cas il se produit deux acides différents (1); il opère de la manière suivante : on triture du dibromure avec un égal poids d'oxyde d'argent humide; le mélange s'échauffe, devient pâteux, puis durcit et peut être réduit en poudre; on fait bouillir avec de l'eau; on décompose par l'acide chlorhydrique; il se forme une huile qu'on purifie et qui laisse déposer des grains cristallins blancs. On saponifie par la baryte.

Il se forme deux sels de baryte dont l'un, l'oxyléate, est soluble dans l'éther, l'autre, l'isodioxyatéarate, y est insoluble (2).

Acide isodioxyatéarique, $C^{18}H^{36}O^4$. — On obtient facilement cet acide en faisant bouillir l'acide oxyoléique avec de la potasse étendue; en décomposant par l'acide chlorhydrique, il se forme un dépôt floconneux, qu'on lave et qu'on fait dissoudre dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des tables rhombiques blanches, brillantes, fusibles à 126° , et se prenant pendant le refroidissement en une masse

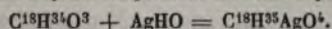
(1) L'acide stéaroxylique forme une série homologue avec l'acide fumarique et son isomère l'acide maléique, l'acide citraconique et ses isomères, et l'acide camphorique; cependant il faut remarquer que ces acides sont bibasiques et que l'acide stéaroxylique ne l'est pas. Ce dernier semble être le dioxyde de l'acide stéarolique et correspond au tétrabromure décrit plus haut; les quatre affinités libres y sont saturées par 2 molécules d'oxygène.

(2) On peut expliquer la réaction ainsi qu'il suit : Le dibromure abandonne 1 molécule d'acide bromhydrique pour former de l'acide monobromoléique. Ce dernier se transforme par l'ébullition avec l'oxyde d'argent et l'eau en acide oxyoléique :



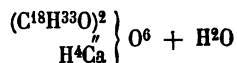
On ne peut admettre que O remplace directement 2Br dans le dibromure, car l'acide oxyoléique s'additionnant directement de l'eau et du brome n'est pas une combinaison saturée.

La formation de la petite quantité d'acide isodioxyatéarique peut s'interpréter de deux manières : ou bien 2HO se substitue à 2Br dans le dibromure, ou bien l'excès d'oxyde d'argent s'ajoute simplement à l'acide oxyoléique :



non cristalline. Cet acide est très-stable; vers 260°, il se charbonne petit à petit; il est soluble dans l'éther; avec les oxydes métalliques, il forme des sels cristallins qui, lorsqu'on les réduit en poudre, deviennent électriques. Le sel d'ammonium constitue de fines aiguilles cristallines; il est peu stable.

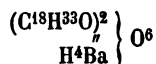
Le sel de calcium



se précipite sous forme de grains cristallins d'une dissolution bouillante d'acide additionnée d'une solution d'acétate de calcium dans un peu d'alcool. Les solutions étendues laissent déposer de grandes feuilles brillantes, qui, vues au microscope, se présentent sous forme de tables rhombiques.

L'eau de cristallisation est éliminée à 130°.

Le sel de baryum



est blanc, granuleux, insoluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Le sel d'argent



est un précipité floconneux qui, desséché, peut être réduit en poudre, il noircit lentement à la lumière, est insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther.

Par sa composition, l'acide isodioxytéarique appartient à la série des acides $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^4$, et est, comme eux, triatomique et monobasique. Il est une combinaison saturée; le brome n'exerce aucune action à froid sur lui. L'acide iodhydrique le transforme en acide oléique. Ce fait démontre que l'acide isodioxytéarique n'a pas de rapport avec l'acide téarique; l'acide dioxytéarique, encore inconnu, devrait donner de l'acide téarique dans les mêmes circonstances.

Sur les principes constituants des feuilles de séné,
par MM. DRAGENDORFF et KUBLY (1).

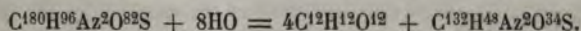
Le principe actif des feuilles de séné est un acide que les auteurs nomment *acide cathartique* et qui est contenu dans les feuilles en partie à l'état libre, en partie combiné à de la magnésie et de la chaux; dans ces deux états, il constitue un composé colloïdal. Les écorces de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 411.

rhubarbe et de bourdaine renferment un acide analogue ou identique.

Pour retirer cet acide des feuilles de séné, on traite celles-ci par l'eau bouillante et, après 24 heures de repos, on filtre, on exprime et l'on évapore la liqueur dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute alors son volume d'alcool, qui y produit un précipité pectique et salin, puis on additionne la liqueur filtrée d'alcool absolu tant qu'il s'y forme un précipité; on reprend alors celui-ci par un peu d'eau, on précipite l'albumine par une goutte d'acide chlorhydrique et, après sa séparation, on ajoute une plus grande quantité de cet acide pour précipiter l'acide cathartique brut. Pour purifier ce corps on le dissout dans l'alcool à 60 centièmes bouillant, puis on le précipite par l'éther.

L'acide cathartique se dissout dans les alcalis et en est précipité par les acides. Sa solution alcoolique, portée pendant quelques minutes à l'ébullition avec $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique, se dédouble en sucre et en *acide cathartogénique* qui constitue une poudre d'un jaune sale, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool. Les auteurs expriment la composition de l'acide cathartique par la formule $C^{180}H^{96}Az^{20}O^{82}S$ (?), et ils décrivent le sel d'argent $C^{180}H^{98}Az^{20}O^{74}S, 8AgO$ et le sel de plomb $C^{180}H^{98}Az^{20}O^{74}S, 8PbO + 4PbO$. Son dédoublement est représenté par l'équation



La liqueur alcoolique d'où s'était déposé l'acide cathartique a été amenée à l'état d'extrait et agitée avec de l'éther tant que celui-ci s'est coloré en jaune; l'éther étant évaporé, il est resté un liquide oléagineux qui a été traité par l'alcool froid, à 60 centièmes; il reste ainsi une poudre jaune soluble en partie dans l'alcool ammoniacal. La première solution alcoolique fournit un corps amorphe ressemblant à l'acide chrysophanique $C^{10}H^4O^3$ et ayant pour composition $C^{10}H^5O^4$. La partie de l'extrait insoluble dans l'éther renferme la *sennapicrine* et le *sennacrol*, ainsi qu'une *matière sucrée*. Pour obtenir cette dernière, on traite l'extrait épuisé par l'éther, par l'alcool à 90°; on évapore la liqueur alcoolique et on la précipite par l'acétate neutre, puis par le sous-acétate de plomb; enfin on recouvre la liqueur filtrée par une couche d'alcool absolu, et après quelques jours il s'y dépose des cristaux mamelonnés. Ceux-ci ont la saveur du sucre de canne; ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool ordinaire, et insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu. Cette substance ne donne pas l'odeur du caramel lorsqu'on la chauffe; elle n'est pas fermentescible

et dévie le plan de polarisation à droite. Sa solution empêche la précipitation du cuivre par la potasse, mais elle ne réduit pas les liqueurs alcalines de cuivre. Séchée à 110°, cette substance, que les auteurs nomment *cathartomannite*, a pour composition :



**Principes contenus dans la racine de *Sarracenia purpurea*,
par M. Stan. MARTIN (1).**

Cette racine renferme un alcaloïde, la *sarracénine*, qui est blanc, amer, soluble dans l'alcool et dans l'éther; la *sarracénine* forme des sels; le sulfate cristallisé en aiguilles. On l'obtient en traitant, par deux fois son volume d'éther, la liqueur sirupeuse qui reste par l'évaporation de la décoction aqueuse des racines; après deux jours, on décante l'éther, qu'on laisse évaporer pour reprendre le résidu par l'acide sulfurique étendu; on obtient ainsi le sulfate, qui cristallise facilement lorsqu'on évapore la solution sulfurique au bain-marie. Pour isoler l'alcaloïde de ce sel, on traite celui-ci par le bicarbonate de soude, puis on reprend le résidu par l'alcool absolu.

La même racine contient 6 p. $\frac{0}{100}$ d'une résine soluble dans l'alcool et dans l'éther, et analogue au tannin; une matière extractive, aromatique et amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool; et enfin, une matière colorante.

Sur la composition des feuilles d'épacris, par M. ROCHLEDER (2).

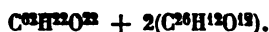
Les feuilles de l'épacris (arbre de l'Australie) renferment, entre autres substances, une résine et un tannin. Lorsqu'on les épuise par l'alcool bouillant et qu'on chasse ensuite celui-ci par la distillation, il reste une masse verte, mélange principalement de cire, de matière grasse et de chlorophylle. On peut retirer de cette masse (l'auteur n'indique pas par quelle marche) un principe qui paraît identique avec celui trouvé par M. Trommsdorf de l'*arctostaphylos uva ursi*; sa composition correspond à $C_{20}H_{16}O_2$, mais l'auteur préfère doubler cette formule à cause de la température élevée à laquelle ce corps fond et de la difficulté avec laquelle il donne une combinaison plombique.

Le tannin contenu dans les feuilles d'épacris ressemble tout à fait à celui que fournit le marron, ainsi que certaines parties du *ledum pa-*

(1) Schmidt, *Jahrb.*, t. cxxx, p. 154. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 442.

(2) *Sitzungsberichte der Königl. kaiserl. Akad. zu Wien*, t. LIII. — *Journal für praktische Chemie*, t. xcviII, p. 208 (1866), n° 12.

lustre. Le tannin traité par l'acide chlorhydrique faible fournit une belle combinaison rouge qui a pour composition



C'est une combinaison de tannin avec son dérivé privé d'eau.

Sur la résine d'*ipomoea turpethum*, par M. E. SPERGATIS (1).

L'auteur a complété dans ce travail ses premières recherches sur ce sujet : comme il en a déjà été rendu compte dans ce recueil (2), nous ajouterons ici seulement les faits nouveaux. Rappelons cependant que la racine d'*ipomoea turpethum* renferme une résine nommée turpéthine, que les alcalis transforment en acide turpéthique, et les acides minéraux en acide turpétholique et glucose. Outre les turpétholates déjà décrits, l'auteur a préparé les sels suivants : le turpétholate d'argent



se présente sous forme d'un précipité blanc amorphe, insoluble dans l'eau lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de turpétholate de soude et d'azotate d'argent.

Le turpétholate de cuivre $C^{16}H^{31}CuO^4$, obtenu d'une manière analogue, est amorphe, bleu clair, fusible en un liquide d'un beau vert, qui après le refroidissement se prend en une masse transparente.

Le turpétholate de plomb $C^{16}H^{31}PbO^4$ est amorphe, blanc, et donne par la fusion un liquide jaunâtre.

Le turpétholate d'éthyle $C^{18}H^{46}O^4$ se forme au bout de quelques jours lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique concentrée de turpéthine la moitié de son volume d'acide chlorhydrique (densité 2,128) et qu'on précipite par l'eau. Il cristallise en feuilles blanches, transparentes, nacrées, solubles dans l'alcool et l'éther, et fusibles à 72° centigrades.

L'acide turpétholique, maintenu en fusion entre 100 et 110° aussi longtemps qu'il perd de son poids, ne constitue plus après le refroidissement une masse blanche, dure, cristallisée, mais devient jaunâtre, résineux. Cette matière, dont la composition est $C^{64}H^{62}O^{14}$, pourrait bien être l'anhydride de l'acide turpétholique.

L'acide turpétholique, traité par l'acide azotique, fournit de l'acide

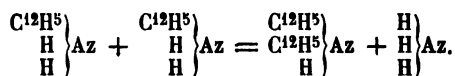
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 41. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 382 (1864).

oxalique et un acide fusible à 122° centigr.; il présente de l'analogie avec l'acide sébacique (point de fusion, 127° centigr.) et avec l'acide ipoméique (point de fusion, 104°,5) que M. Mayer a obtenu avec la convolvuline et l'auteur avec l'acide scammonolique (1).

Formation des monomines secondaires des séries phénolique et toluénique, par MM. DE LAIRE, GIRARD et CHAPOTEAUT (2).

Lorsqu'on fait réagir l'aniline sur plusieurs de ses sels (sulfate, chlorhydrate, azotate), il se forme de l'ammoniaque et un sel de diphénylamine, d'après l'équation suivante :



On chauffe dans un ballon à long col, muni d'un tube condenseur, 1 équivalent et demi d'aniline pure avec 1 équivalent de son chlorhydrate à une température comprise entre 210 et 240°. L'action est plus rapide en vase clos et sous une pression de 4 à 5 atmosphères.

Pour extraire la diphénylamine du mélange, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu de 20 à 30 fois son poids d'eau. Le chlorhydrate de diphénylamine étant décomposable par l'eau, la base fondue vient nager à la surface, où elle se prend en masse par le refroidissement. La purification s'achève par plusieurs cristallisations successives dans l'éther ou dans la benzine; les matières colorantes étant insolubles dans ces liquides, une seule distillation fournit une matière blanche dont le point d'ébullition est à 310°.

La ditolylamine s'obtient par le même moyen avec la toluidine. C'est un corps solide, cristallisé, blanc, bouillant entre 355 et 360°. Cette base donne, comme la diphénylamine, des sels fort peu stables qui se dissocient au contact de l'eau; elle jaunit en présence de l'acide azotique, ce qui la distingue de la diphénylamine.

La *phényltolylamine* s'obtient ainsi que les deux bases précédentes dans la réaction de l'aniline sur le chlorhydrate de toluidine et de la toluidine sur le chlorhydrate d'aniline.

Pour isoler les trois bases l'une de l'autre, les auteurs ont été obligés d'employer la distillation fractionnée; la séparation est difficile

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 365 (1861).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 91 (1866).

parce que les points d'ébullition ne diffèrent que de 25 à 30°. La phényltoluyldamine bout vers 330° (1).

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Fabrication de l'acide azotique, par M. R. WAGNER (2).

L'auteur propose de préparer l'acide azotique en calcinant un mélange d'azotate de soude et d'hydrate d'aluminium : il se forme de l'acide azotique et en même temps des vapeurs nitreuses qui peuvent être elles-mêmes facilement transformées en acide azotique ; le résidu de l'opération est constitué par de l'aluminate de sodium, d'où l'on peut aisément retirer l'alumine : on voit que par ce procédé toutes les matières employées rentrent dans la fabrication ou donnent des produits utilisables.

L'hydrate d'alumine peut être remplacé par la silice en gelée ; un mélange des deux substances (alumine et silice) réussit également bien.

Sur le protoxyde d'azote, comme agent anesthésique, par M. COLTON (3).

M. P. Schützenberger a eu l'heureuse idée d'appliquer récemment à la thérapeutique le protoxyde d'azote en solution aqueuse, préparée sous pression.

Ce gaz paraît devoir jouer un certain rôle dans la pratique médicale : M. Colton vient d'en faire breveter l'emploi comme anesthésique. La préparation de ce gaz étant très-simple et relativement économique, il est possible que son emploi, moins dangereux que celui du chloroforme, prenne une certaine extension.

Essai commercial du sulfate d'aluminium, par M. GISEKE (4).

Depuis un certain nombre d'années le sulfate d'aluminium est entré dans l'industrie et tend de jour en jour davantage à y remplacer l'alun ;

(1) M. W. Hofmann a obtenu ces diverses substances indirectement par la distillation du bleu d'aniline et du bleu de toluidine.

(2) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 76 (1867).

(3) Brevet n° 73484.

(4) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 43 (1867).

il est en effet beaucoup plus économique que ce dernier produit, et présente en outre l'avantage de renfermer sous le même volume une proportion plus forte d'alumine.

Il arrive fréquemment que ce sulfate d'aluminium contient une certaine quantité d'acide sulfurique libre, dont la présence peut être très-nuisible dans l'industrie des toiles peintes ou dans la fabrication du papier. Comme ce sel a toujours une réaction acide, on ne peut constater par les moyens ordinaires si cette acidité est due ou non à la présence d'acide sulfurique libre, et l'on a été contraint d'en rechercher d'autres. L'auteur propose les deux méthodes suivantes :

I. Le sulfate d'aluminium est insoluble dans l'alcool absolu; on peut donc traiter un poids déterminé du sel à essayer par l'alcool absolu et titrer dans les eaux de lavage l'acide sulfurique, au moyen de la liqueur normale de soude. Ce procédé n'est pas très-exact, parce que le sulfate d'aluminium n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool absolu, et qu'il s'y dissout surtout assez facilement en présence de l'acide sulfurique libre.

II. Les solutions neutres d'alun ou de sulfate d'aluminium additionnées d'une solution de campêche prennent immédiatement une coloration d'un violet rougeâtre très-foncé : dans les mêmes conditions, mais avec un sel qui n'est pas absolument neutre, on obtient une coloration d'un brun jaunâtre. La différence de teinte est tellement grande que cet essai peut être facilement confié aux mains d'un ouvrier. En ajoutant au mélange une solution titrée de soude jusqu'à ce que la couleur violette soit ramenée, on peut arriver facilement à connaître la quantité d'acide libre qui se trouvait mélangée au sulfate. Avec un peu d'habitude, on arrive à apprécier cette quantité avec une très-grande précision.

Nouvel emploi de la paraffine dans les laboratoires,
par M. STOLBA (1).

La cristallisation de certains sels, notamment celle des fluorures et des fluosilicates, ne peut pas s'opérer dans des vases de verre ou de porcelaine, et nécessite l'emploi d'appareils de platine ou d'argent; en employant des vases en verre enduits d'une couche de paraffine (ce qui se fait très-facilement en fondant la paraffine et en la laissant refroidir en la promenant sur les parois) on peut obtenir de très-belles cristallisations de ces sels.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 53 (1866), n° 17.

**Préparation du bleu de diphénylamine, par MM. GIRARD
et DE LAIRE (1).**

Les auteurs ont montré, il y a plus d'un an, qu'en chauffant un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline à 250° on produit de la diphénylamine : par une réaction analogue, on peut obtenir de la ditoluyldamine ou de la phényl-toluyldamine. Ils font maintenant connaître le moyen de préparer des matières colorantes avec ces différentes bases. Sous l'influence d'un agent spécial, le sesquichlorure de carbone, chacun de ces alcaloïdes donne une matière colorante : la ditoluyldamine donne du marron, la diphénylamine un bleu noirâtre, la phényltoluyldamine un violet-bleu, un mélange de diphénylamine et de ditoluyldamine un bleu pur. C'est la production de cette dernière matière qui fait spécialement l'objet du brevet de MM. Girard et de Laire. On introduit dans un appareil distillatoire deux parties de *diphénylamine commerciale* (mélange de diphénylamine pure et de ditoluyldamine pure) et trois parties de sesquichlorure de carbone, et l'on porte la température de ce mélange à 160° environ, pendant quelques heures. Il se dégage du protochlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique, et en même temps la masse est transformée en une matière d'un aspect bronzé, qui constitue le nouveau bleu : il doit subir diverses purifications pour être employé avec avantage en teinture. On commence par le débarrasser de la diphénylamine non transformée et de l'excès de sesquichlorure de carbone, au moyen de lavages à la benzine ou au pétrole, qui dissolvent ces substances et laissent la matière colorante non dissoute. On reprend le résidu par l'alcool ou l'esprit de bois, on filtre et on précipite la solution bleue par deux fois son volume d'acide chlorhydrique. Deux traitements analogues donnent le bleu chimiquement pur. On en obtient environ 40 p. $\frac{0}{100}$ du poids de la diphénylamine mise en opération.

Cette matière colorante bleue donne en teinture des nuances d'une pureté au moins égale, sinon supérieure, à celle des plus beaux bleus obtenus jusqu'ici.

Fabrication des violets de méthyl-aniline, par M. Ch. LAUTH (2).

J'ai découvert en 1861 les violets de méthylaniline ; j'ai fait voir à cette époque qu'en faisant réagir sur la méthylaniline divers agents

(1) Addition au brevet n° 70876.

(2) Communiqué par l'auteur.

oxydants, le chlorure de chaux, l'azotate de mercure, l'acide arsénique, etc., on produit des matières colorantes douées d'une grande richesse, solubles dans l'eau et susceptibles de se combiner facilement aux fibres textiles, auxquelles elles communiquent des nuances très-vives et très-pures. Ces couleurs, étant moins résistantes à l'action de la lumière que la mauvéine de Perkins, seul violet d'aniline connu à cette époque, ne furent pas adoptées par l'industrie; j'en abandonnai momentanément l'étude, et je publiai le résultat de mes recherches.

MM. Poirrier et Chappat, en collaboration avec leur habile chimiste, M. Bardy, ont récemment fait connaître divers modes de production de la méthylaniline et de transformation de cette base en matières colorantes; j'ai, dans ce même recueil, rendu compte de ces travaux intéressants (1). L'introduction successive dans la teinture et l'impression de matières colorantes de plus en plus brillantes a forcé en quelque sorte les consommateurs à ne plus rechercher que l'éclat des couleurs et à attacher une importance moindre à leur solidité. Il faut bien reconnaître que les teintures produites aujourd'hui sont beaucoup moins résistantes à l'action des rayons solaires que celles que l'on produisait il y a quelques années. Aussi ces nouveaux produits, doués d'une pureté de nuance qui n'avait pas été atteinte jusqu'ici, furent-ils adoptés avec empressement par l'industrie de la teinture et de l'impression.

J'ai repris mes anciennes expériences, et je suis arrivé à divers modes de production du violet de méthylaniline qui rendent la fabrication de ces couleurs très-économique. J'ai constaté, en effet, que la simple décomposition de certains sels de méthylaniline par la chaleur les transforme presque intégralement en matière colorante. On réalise très-facilement cette préparation en chauffant à 100-120° un mélange de 10 parties de méthylaniline, 3 parties d'acide chlorhydrique et 200 part. de sable. Le produit brut de la réaction est épuisé par l'eau, qui se colore instantanément en violet très-pur et très-foncé; on purifie la matière colorante d'une trace de matières goudronneuses en précipitant cette solution par un alcali ou un sel alcalin et en redissolvant le précipité dans l'eau. Une seconde précipitation fournit le violet de méthylaniline complètement pur et à l'état d'une masse d'un beau vert qui représente le produit commercial.

On réussit également la préparation de ces violets en soumettant la méthylaniline à l'action d'agents oxydants énergiques, comme, par

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 502 (1866).

exemple l'azotate, de cuivre, l'acétate de mercure, etc., et procédant, pour l'extraction et la purification de la matière colorante, comme je l'ai indiqué plus haut.

La composition des violets de méthylaniline ne me paraît pas encore bien établie, les produits qui ont servi à mes analyses n'ayant pas été obtenus suffisamment bien cristallisés pour que leur pureté absolue puisse être affirmée; il est probable cependant que le violet de méthylaniline possède une composition centésimale identique à celle du violet Hofmann, c'est-à-dire de la rosaniline méthylée. Il me paraît bien évident que ces deux produits ne peuvent être identiques, mais simplement isomériques. On sait, en effet, que, d'après M. Hofmann, la rosaniline dérive d'une molécule d'aniline et de deux molécules de toluidine,



le nouveau violet dérive d'un isomère de la toluidine, la méthylaniline



L'isomérisie qui existe entre la toluidine et la méthylaniline doit continuer à se manifester dans les produits qui dérivent de ces deux corps par oxydation, car on ne voit pas en vertu de quelle loi et sous l'influence de quelle action la méthylaniline pourrait se transformer en toluidine. Du reste, l'identité de propriétés de ces deux substances n'est pas complète; le violet Hofmann en solution aqueuse prend immédiatement sous l'influence des acides un ton bleu très-prononcé: cette réaction ne se manifeste avec le violet de méthylaniline qu'en présence d'un assez grand excès d'acide. En teinture, le violet Hofmann ne donne réellement de très-belles nuances qu'en présence d'un acide; le violet de méthylaniline, au contraire, n'en donne qu'en solution neutre.

Ces différences sont suffisamment établies pour me porter à considérer les deux corps comme isomériques et non comme identiques; il existe bien des cas d'isomérisie dans lesquels les différences sont infiniment moins accusées que dans le cas présent.

(1) C = 12; Az = 14; H = 1.

**Préparation d'une matière colorante dite mauvaniline,
par MM. GIRARD et DE LAIRE (1).**

On sait que dans la fabrication de la rosaniline, on n'obtient de ce produit que le quart environ du poids de l'aniline mise en travail : une notable proportion de cette même aniline distille dans le cours de l'opération et rentre dans la fabrication ; mais cette proportion ne représentant également que le quart de l'aniline employée, il en résulte que la moitié seulement de l'aniline mise en œuvre est transformée en rosaniline. La seconde moitié de cette aniline donne naissance à des résidus noirs, insolubles dans l'eau et sans utilité jusqu'à présent. Divers procédés ont déjà été indiqués pour l'utilisation de ces résidus : nous avons rendu compte dans notre numéro de janvier 1867, p. 92, du procédé de M. Paraf, qui, comme on se le rappelle, est arrivé à préparer avec ces résidus diverses matières colorantes utilisables dans la teinture et l'impression.

MM. Girard et de Laire ont complété ces recherches ; ils font connaître les diverses substances qui composent les résidus de la fabrication du rouge d'aniline ; ils les ont isolées à l'état de pureté, ont donné leur composition et ont montré non-seulement les rapports qui existaient entre elles et la rosaniline, mais encore les moyens de les préparer directement. Ces résidus se composent essentiellement de trois matières colorantes, auxquelles les auteurs ont donné les noms de mauvaniline, violaniline, chrysotoluidine. La mauvaniline dérive de deux molécules d'aniline et d'une de toluidine : elle a pour composition



On se rappelle que d'après M. Hofmann la rosaniline dérive de deux molécules de toluidine et d'une d'aniline, et a pour composition



La violaniline dérive de trois molécules d'aniline ; elle est représentée par la formule



La chrysotoluidine dérive de trois molécules de toluidine et a pour composition



(1) Brevet du 16 mars 1867.

(2) C = 12 ; Az = 14 ; O = 16 ; H = 1.

Les auteurs se sont appliqués spécialement à la production directe de la mauvaniline, qui donne en teinture des nuances d'un assez beau violet. Voici la description de leur procédé telle qu'elle est indiquée dans leur brevet. On fait réagir les agents oxydants employés dans la fabrication de la rosaniline sur une aniline bouillant de 163 à 168° et correspondant sensiblement à un mélange de deux molécules de phénylamine et d'une molécule de toluidine. L'agent oxydant employé de préférence par les auteurs est l'acide arsénique. On fait réagir sur 100 p. d'aniline, 115 p. d'acide arsénique sec, ou 164 p. d'une solution renfermant 70 % d'acide anhydre. On opère comme dans la préparation de la rosaniline, et on constate la production de phénomènes analogues. Quand la réaction est terminée, ce qui a lieu après un chauffage de 4 à 5 heures aux environs de 170°, on traite le produit par l'eau bouillante, qui dissout les sels de rosaniline et de chrysotoluidine qui ont pu prendre naissance : l'arséniate de mauvaniline reste à l'état insoluble et mélangé de matières étrangères. Pour le purifier, on le fait bouillir avec un léger excès de soude caustique qui enlève les acides arsénieux et arsénique, et met la base encore impure en liberté. On la recueille et on l'épuise à chaud par l'acide chlorhydrique faible. Ces solutions de chlorhydrate de mauvaniline sont additionnées de sel marin qui en détermine la précipitation, tandis que diverses substances étrangères, notamment le chlorhydrate de chrysotoluidine, restent dissoutes à la faveur de l'excès d'acide. Plusieurs traitements analogues suffisent pour obtenir le chlorhydrate de mauvaniline complètement pur.

Un autre procédé de purification consiste, d'après les auteurs, à traiter le produit de l'action de la soude sur le chlorhydrate brut de mauvaniline par l'éther et la benzine ; la mauvaniline et la chrysotoluidine, étant solubles dans ces véhicules, s'y dissolvent seules, et elles peuvent être ultérieurement séparées l'une de l'autre par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation au moyen du sel marin.

On obtient ainsi la mauvaniline et la chrysotoluidine chimiquement pures : cette dernière peut être préparée directement par l'action du sesquichlorure de carbone sur la toluidine cristallisée ou sur une aniline bouillant de 195 à 205°.

Les résidus de la préparation de la mauvaniline, insolubles dans les acides faibles et dans l'éther ou la benzine, sont formés en majeure partie de *violaniline*.

La mauvaniline cristallisée renferme une molécule d'eau qu'elle ne perd qu'en se décomposant ; elle est soluble dans l'éther, la benzine-

l'alcool. Elle forme des sels solubles dans l'eau avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique, qui se déposent de leurs solutions avec l'aspect brillant des sels de rosaniline; en teinture ils donnent des nuances d'un assez beau violet rougeâtre.

La mauvaniline soumise à l'action de la chaleur se décompose en donnant les mêmes produits que la rosaniline.

Lorsqu'on chauffe la mauvaniline avec de l'aniline, elle subit une transformation analogue à celle que subit la rosaniline elle-même; il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme de la mauvaniline phénylique, dont les solutions alcooliques sont bleues ou d'un violet bleuâtre et susceptibles de communiquer aux fibres textiles des nuances d'une grande pureté.

Sous l'influence de l'iodure d'éthyle, la mauvaniline se transforme en mauvaniline éthylée, ou triéthylée; les autres iodures alcooliques réussissent également bien. L'opération se fait généralement dans un appareil muni d'un réfrigérant Liebig; on a soin, après une heure de chauffage, de décomposer l'iodhydrate formé, par un alcali, de façon à mettre la base éthylée en liberté et pouvoir ainsi pousser l'éthylation plus loin. Les proportions les plus convenables sont :

- 1 kilogr. de sel de mauvaniline.
- 10 litres d'alcool.
- 2 kilogr. d'iodure d'éthyle ou de méthyle.
- 1 kilogr. de soude.

La base éthylée ainsi obtenue est traitée à l'ébullition par un excès de soude, de façon à la débarrasser de toute trace d'iode, puis elle est reprise par l'acide dont on veut préparer le sel, que l'on obtient ainsi soluble dans l'eau (1).

La chrysotoluidine soumise à un traitement analogue donne de belles matières colorantes *aurore*; traitée par l'aniline, elle produit des nuances *marron*.

(1) Brevet du 21 mars 1867.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 MAI 1867.

Présidence de M. Troost.

M. le PRÉSIDENT annonce que MM. JACOBI, SCHRÖTTER, KEKULÉ, BAUER, MARTIUS et CHANCEL assistent à la séance.

M. Jules JOFFRE est nommé membre résidant.

M. BUCHARD, à Glasgow, est nommé membre non résidant.

M. FAUSTO SESTINI adresse une note sur une nouvelle variété de cire extraite de la cochenille du figuier.

M. PHIPSON adresse une note sur une nouvelle méthode pour reconnaître le brome et l'iode dans une même dissolution.

M. GRIMAUX fait une communication sur l'hydrobenzoïne et les corps qui s'y rattachent.

M. BERTHELOT présente quelques observations à ce sujet.

M. BERTHELOT expose ensuite ses vues sur les carbures polymères qui résultent de condensations successives.

M. OPPENHEIM expose des recherches qui lui sont communes avec M. C. LAUTH relatives à l'action des chlorhydrates d'essence de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline.

M. CHYDÉNIUS communique un travail de M. NORDENSKIÖLD relatif à la composition de quelques minéraux thallifères et sélénifères. Il fait connaître, en son nom propre, la *pseudo-urée hexylénique*.

M. FRIEDEL présente une note de M. ALEXEYEFF sur le nitrotoluène cristallisé et sur la formation de la toluidine.

M. MATHEY fils fait fonctionner devant la Société une lampe à magnésium de M. LARKIN, dans laquelle ce métal en poudre, et mélangé avec du sable, est débité par une trémie avant de brûler dans la flamme d'une lampe à alcool.

FOLIO

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Étude théorique sur la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, par M. J. KOLB.

— Troisième partie (1) —

La troisième partie de cette étude est consacrée à la coloration des sels de soude et à leur fractionnement lorsqu'on sursature les lessives par l'ébullition.

La coloration jaune ou rouge que présentent souvent les sels de soude provient de la présence simultanée du sulfure de fer et du sulfure de sodium.

Les cyanures sont complètement étrangers à cette coloration.

Le fer métallique n'est pas altéré par la soude caustique, ni par le carbonate de soude, ni même, quoi qu'on ait dit, par le sulfure de sodium.

Le sesquioxyde de fer est totalement insoluble dans le carbonate ou l'hydrate de soude; mais il donne immédiatement avec le sulfure de sodium de l'hydrate de soude et un sulfure double de fer et de sodium.

Le monosulfure de fer est complètement insoluble dans les lessives de soude caustique ou de carbonate de soude; mais en présence du sulfure de sodium, il forme le sulfure double cité plus haut.

Celui-ci constitue une matière noire bien différente du sulfure de fer; tandis que ce dernier, insoluble dans des lessives de soude carbonatée ou caustique, les laisse incolores et s'en sépare nettement et rapidement à l'état d'un précipité dense, le sulfure ferro-sodique reste à l'état de suspension dans les lessives, et leur communique une couleur verte ou brune suivant leur concentration.

A l'aspect des liqueurs on pourrait croire à une dissolution d'une partie du précipité; mais il y a simplement une distension gélatineuse des molécules qui leur permet de traverser les filtres les plus fins.

Ce sulfure double a une puissance colorante tellement grande qu'il suffit que l'eau en contienne quelques millionièmes de son poids pour présenter une teinte très-sensible.

L'auteur a ensuite constaté les faits suivants:

La concentration de la liqueur augmente notablement la proportion

(1) Voir pour les deux premières parties le *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 11 (1866).

de sulfure ferrugineux dissous; car il suffit d'étendre d'eau une dissolution concentrée et limpide de ce corps pour qu'elle en laisse immédiatement déposer une partie à l'état de précipité noir insoluble.

L'état de dissolution (apparente ou réelle) est bien plus prononcé à chaud qu'à froid; car des dissolutions chaudes, limpides et colorées en jaune brun, se troublent par le refroidissement à l'abri de l'air et laissent déposer lentement un précipité noir.

Le même phénomène de précipitation se produit aussi pour des dissolutions froides, vertes ou brunes. Lors même qu'elles sont conservées à l'abri de l'air, elles se décolorent au bout d'un certain temps et l'on trouve au fond du vase la matière précipitée.

Ce sulfure double paraît donc fort instable: il se précipite immédiatement avec décoloration de la liqueur dans une eau contenant des sels ammoniacaux (azotate, chlorhydrate), ou du sel marin.

Aussi les soudes riches en chlorure de sodium donnent-elles généralement des sels peu colorés.

Si maintenant, au lieu d'étendre les dissolutions, on évapore jusqu'à siccité un mélange de sulfure de sodium et de sulfure de fer, on obtient une masse noire à reflets rouges. Si celle-ci est disséminée dans des sels inertes (carbonate, hydrate, sulfate de soude), elle présente une teinte franchement jaune ou rouge et tellement intense qu'il suffit de 1 gramme environ de ce produit pour colorer en jaune bien tranché 100 grammes d'un sel de soude parfaitement blanc, et de 5 grammes environ pour communiquer à ce sel de soude une couleur rouge brique ou rouge pourpre intense.

On peut suivre des yeux la marche de cette coloration pendant l'évaporation des lessives. Celles-ci, à mesure qu'elles se concentrent, passent du vert au jaune brun, puis au brun rouge. La masse accuse des nuances rouges de plus en plus vives à mesure que l'état pâteux succède à l'état liquide.

L'action de l'air est complètement étrangère à ces phénomènes; car l'auteur a pu les reproduire avec les mêmes phases par une évaporation dans une atmosphère d'hydrogène.

Un fait assez remarquable se produit quelquefois lorsque la dessiccation est poussée jusqu'à la fusion de la soude: le sel se décolore et reste à peu près blanc tant qu'on le soustrait à l'humidité, en présence de l'air parfaitement sec: mais dès que le sel reprend un peu d'humidité, même dans une atmosphère d'hydrogène, il reprend en même temps sa coloration.

On peut donc supposer que la dessiccation absolue détruit ou modifie

ce sulfure double : toujours est-il que les sels de soude ferrugineux sortent parfois blancs du four à dessiccation, et restent blancs tant qu'ils sont chauds ; mais en se refroidissant l'humidité atmosphérique a prise sur eux, et rétablit la teinte qu'ils présentaient à l'état pâteux.

Lorsque le sel coloré est longtemps exposé à l'air humide, il devient peu à peu vert sale, puis ocreux. Cela tient à ce que les sulfures se transforment à l'air en hyposulfite de soude et sulfate de fer. Ce dernier, décomposé par la soude caustique, donne de l'hydrate de protoxyde de fer, puis de l'hydrate vert d'oxyde magnétique, puis enfin de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Les applications que l'industrie peut tirer de ces quelques notions sont les suivantes : il existe toujours dans les soudes brutes un peu de peroxyde de fer qui, dans la lixiviation, se transforme en sulfure double de fer et de sodium ; celui-ci colore les lessives en vert ou en jaune brun.

Si l'on concentre par la chaleur les lessives dès leur sortie des appareils du lessivage, on ne peut que favoriser la mise en suspension du sulfure double, et on obtiendra un sel coloré. Il faut donc, au contraire, pour faciliter le dépôt de ce sulfure, que les lessives séjournent assez longtemps *froides et peu concentrées* dans de grands réservoirs.

On peut aussi se débarrasser du sulfure ferro-sodique par l'oxydation. En Angleterre, on injecte de l'air dans les lessives, ou bien on fait tomber celles-ci en pluie fine dans une colonne à courant d'air ascendant.

On emploie également comme agents oxydants le chlorure de chaux et surtout le nitrate de soude.

On a proposé aussi la séparation des sulfures par l'emploi d'un sel de plomb ou de l'oxyde noir de cuivre.

L'auteur propose, après l'avoir expérimenté, l'usage d'un sel beaucoup moins coûteux, le sulfate de protoxyde de fer.

Ayant remarqué que le monosulfure de fer est insoluble dans les lessives de carbonate et d'hydrate de soude, il a songé à transformer en monosulfure de fer et sulfate de soude le sulfure double de fer et de sodium. Il suffit pour cela de verser dans les lessives le sulfate de fer par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur limpide n'accuse plus trace de sulfuration. Le sulfure de fer se dépose très-rapidement, et le liquide, complètement décoloré, donne un sel parfaitement blanc.

Le sel de soude est généralement extrait des lessives par précipi-

tation laquelle commence lorsque le liquide bouillant se trouve sursaturé.

La marche singulière de cette précipitation a amené l'auteur à penser que la présence simultanée des divers sels qui se trouvent dans la lessive modifie notablement leur solubilité respective.

Pour se rendre compte de ce qui se passe dans le cas des lessives de soude, il a soumis à la précipitation par l'ébullition des mélanges salins formés des principaux éléments de la lessive pris deux à deux.

Il est arrivé à établir que :

Dans un mélange de carbonate et d'hydrate de soude il ne se précipite d'abord que du carbonate de soude. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la proportion de soude caustique croît avec une grande rapidité, tandis que la proportion de carbonate suit une marche inverse.

Dans un mélange de carbonate et de sulfate de soude, le sulfate se précipite abondamment dès le début, puis va toujours en diminuant, tandis que la richesse alcaline va sans cesse en croissant.

Il en est de même pour un mélange de soude caustique et de sulfate de soude; mais l'insolubilité du sulfate de soude en présence de l'hydrate de soude est bien plus grande qu'en présence du carbonate.

Si l'on mélange les trois éléments : carbonate, hydrate et sulfate de soude, les premiers produits précipités sont composés comme si le carbonate seul agissait sur la solubilité du sulfate, et les derniers ne paraissent influencés que par la soude caustique.

Lorsqu'on réunit le carbonate de soude et le sel marin, la proportion de ce dernier, d'abord très-faible dans les premiers produits recueillis, va sans cesse en croissant, tandis que la richesse alcaline va toujours en diminuant.

Avec la soude caustique la proportion du sel marin précipité reste longtemps uniforme, puis décroît brusquement et tend vers 0; tandis que la richesse alcaline, après être restée longtemps stationnaire, croît très-rapidement et devient *maxima* à la fin de l'opération.

Si l'on réunit le sel marin, le carbonate et l'hydrate de soude dans une même lessive, on trouve que, sous l'influence du carbonate, la richesse alcaline va d'abord en diminuant, puis, lorsque la soude caustique agit à son tour, la richesse alcaline remonte avec une grande rapidité.

Si maintenant on compose une lessive de sulfate de soude et de sel marin, le mode de précipitation, loin de contrarier les effets produits par le carbonate ou l'hydrate de soude, donne des résultats de même

nature, c'est-à-dire que les premiers sels recueillis sont du sulfate de soude sensiblement pur, et les derniers consistent presque exclusivement en sel marin.

En résumé, l'étude de ces mélanges de sels conduit aux conclusions suivantes :

Le sulfate de soude, en présence du carbonate de soude, du sel marin et de la soude caustique, tend à se précipiter le premier et d'autant plus rapidement que les lessives sont plus caustiques.

Le sel marin reste dans la liqueur jusque vers la fin de l'opération, où sa précipitation suit alors une marche ascendante jusqu'au moment où la soude caustique l'a complètement expulsé du liquide.

L'hydrate de soude s'accumule dans les lessives et en élimine successivement tous les autres sels précités.

La précipitation du carbonate de soude, influencée d'abord par le sulfate de soude, suit une marche ascendante qui peut rester assez longtemps stationnaire si le sulfate de soude est en très-faible proportion, et qui redescend rapidement lorsque le sel marin et la soude caustique agissent à leur tour sur lui.

Si donc les soutes ont été préparées avec des sulfates exempts de sel marin, les premiers sels recueillis seront les plus faibles en titre, et le degré alcalimétrique ira sans cesse en croissant.

Si, au contraire, une décomposition défectueuse du sel marin a laissé une notable proportion de celui-ci dans le sulfate, et par suite dans les lessives, les sels les plus élevés en titre seront obtenus les premiers, et il y aura décroissance jusqu'au moment où la soude caustique, éliminant le sel marin, relèvera finalement la richesse alcaline.

Si enfin la lessive est à la fois riche en sulfate et en chlorure, le titre alcalimétrique, d'abord très-faible, ira en s'élevant par l'élimination du sulfate de soude; il restera un instant stationnaire, puis s'abaissera sous l'influence du sel marin.

**Nouveau mode de préparation du cymène du camphre,
par MM. LOUGUININE et LIPPMANN.**

Ayant besoin de grandes quantités de cymène de camphre pour des recherches que nous faisons sur ce corps, nous avons été amenés à étudier les méthodes usitées pour se procurer cet hydrocarbure. Les moyens ordinaires, distillation du camphre sur du chlorure de zinc fondu, ou sur de l'acide phosphorique anhydre présentent de grands inconvénients et exigent beaucoup de temps. Pour obtenir un pro-

duit tant soit peu pur, il est nécessaire de répéter la distillation sur le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique au moins quatre fois, et de distiller un nombre de fois égal le liquide sur du sodium métallique. Même après ces huit distillations, un tiers du liquide, à peu près, passe au-dessous de 175° , tandis que le vrai point d'ébullition du cymène est de 178° à 179° . L'imperfection de ces méthodes nous a obligés à en rechercher une nouvelle. Les travaux de M. Pfaundler, qui a étudié l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre, nous parurent pouvoir servir de base pour cela. En faisant réagir du perchlorure de phosphore sur du camphre à équivalents égaux, M. Pfaundler a obtenu un liquide bouillant à 183° . Ce liquide précipite au contact de l'eau un corps cristallisé ayant pour formule $C^{10}H^{15}Cl$ et perdant facilement de l'acide chlorhydrique par la distillation ; de cette manière M. Pfaundler a obtenu un mélange huileux dans lequel il a supposé l'existence du cymène sans pouvoir l'isoler et sans pouvoir débarrasser le liquide de chlore. Il a analysé la partie de ce liquide distillant à 185° et il a trouvé :

Carbone	79,92
Hydrogène	10,60

tandis que la théorie exige pour le cymène :

Carbone	89,6
Hydrogène	10,4

Plus heureux que notre prédécesseur, nous sommes parvenus à isoler le cymène produit dans cette réaction. Nous avons trituré à froid du camphre et du perchlorure de phosphore pris à équivalents égaux. Un violent dégagement d'acide chlorhydrique s'est produit et la masse est devenue à moitié liquide. Elle a été versée dans une cornue et soumise à une distillation lente au bain de sable, que nous avons fait durer (pour 100 grammes de camphre employés) pendant huit heures. Cette distillation a été accompagnée d'un dégagement constant d'acide chlorhydrique ; le liquide ne distillait que goutte à goutte et passait parfaitement limpide. Le contenu de la cornue brunit peu à peu pendant la distillation, qui fut interrompue quand il ne resta plus dans la cornue qu'une petite quantité de matière résineuse.

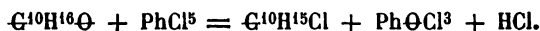
Le liquide distillé fut lavé à l'eau pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore, formés dans la réaction, après quoi il fut desséché sur du chlorure de calcium. Une distillation sur du sodium suffit pour le débarrasser des dernières traces de camphre non attaqué, après quoi il passe à la distillation entre 175° et 178° .

L'analyse de ce liquide nous donna les nombres suivants :

			Théorie.
C	89,7	C	89,6
H	10,6	H	10,4

Le rendement d'après notre méthode n'est pas moindre, si ce n'est supérieur à celui de la méthode ordinaire, mais elle a sur cette dernière l'avantage d'être infiniment plus rapide, car deux distillations en tout, dont une avec du perchlorure de phosphore et une sur du sodium métallique suffisent pour obtenir du cymène assez pur ; les difficultés consistent dans le maniement du perchlorure de phosphore et dans la manière extrêmement lente et prudente dont doit être conduite la distillation. La réaction qui nous a donné du cymène peut être exprimée de la manière suivante :

En triturant le camphre avec du perchlorure de phosphore il s'est produit :



A la distillation lente : $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Cl}$ a perdu HCl et il s'est produit du cymène $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$.

Comme le cymène s'était produit par la perte à chaud d'acide chlorhydrique en partant de $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Cl}$, nous avons cru pouvoir tenter de fixer de nouveau l'acide chlorhydrique sur le cymène et de revenir ainsi au corps dont nous étions partis. La facilité avec laquelle le chlore et le brome se fixent sur le cymène du camphre nous permettait d'espérer la réussite de cette réaction. Notre attente a été déçue. Après avoir fait passer pendant 4 heures un courant d'acide chlorhydrique sec dans du cymène (nous opérions à froid, car le corps $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Cl}$ que nous voulions produire se dédouble par la chaleur, comme nous venons de le voir), nous n'avons pu observer la moindre formation d'un composé distinct, il n'y avait eu qu'absorption de gaz chlorhydrique par l'hydrocarbure.

Sur le nitrotoluène cristallisé, par M. P. ALEXEYEFF.

J'ai publié dans le *Zeitschrift für Chemie*, 1866, 9^e livraison, p. 269, la note suivante :

« M. Jaworsky a découvert le nitrotoluène cristallisé. Je m'occupe d'étudier cette substance, et en ce moment je me bornerai à annoncer que, par l'action de l'amalgame de sodium, ce corps se transforme en une combinaison rougeâtre, cristalline, qui présente toutes les proprié-

tés et le même point de fusion que l'azotoluène de MM. Jaworsky et Werigo. »

Ayant fait cette communication, je ne me suis pas hâté de publier les autres résultats que j'ai obtenus avec le corps intéressant de M. Jaworsky, qu'une maladie mortelle est venu frapper presque au jour même de son retour en Russie; de plus, j'ai été obligé d'attendre assez longtemps l'arrivée des matières premières.

Dans le cahier de février 1867 du *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série, t. VIII, p. 105), se trouve la note de M. Kekulé sur le nitrotoluène, note dans laquelle ce chimiste annonce qu'il continue ses recherches sur le corps découvert par M. Jaworsky.

Bien persuadé que l'histoire chimique du nitrotoluène gagnera beaucoup entre les mains d'un maître aussi éminent et aussi habile que M. Kekulé, je renonce à continuer mes recherches sur ce sujet et je demande seulement la permission de communiquer à la Société quelques faits que j'ai trouvés avant la publication de la note de M. Kekulé.

La nouvelle combustion que j'ai faite du nitrotoluène cristallisé a donné des nombres correspondant à la formule



Ayant fait cristalliser ce corps plusieurs fois dans l'alcool, j'ai obtenu de très-beaux cristaux prismatiques que M. le professeur Tutschew a eu l'obligeance d'examiner; mais à cause de leur surface mate et à cause de leur fragilité, il a dû se borner à mesurer un angle d'arêtes, angle qui a été trouvé égal à $72^{\circ},53'$, de sorte qu'il reste à déterminer si les cristaux appartiennent au système rhombique ou au système monoclinique.

J'ai réduit aussi le nitrotoluène cristallisé d'après la belle méthode recommandée par M. le professeur Beilstein, c'est-à-dire par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi de la toluidine; ce qu'il y a de remarquable, c'est que la toluidine ainsi obtenue cristallise presque aussitôt.

Se fait, qu'on obtient l'azotoluène et la toluidine avec le nitrotoluène cristallisé, rapproché de son point d'ébullition fixe 103° Jaworsky, tandis que le nitrotoluène liquide, comme le fait observer M. Kekulé, n'en a pas, semble venir à l'appui de la supposition de M. Jaworsky (1), savoir que le nitrotoluène cristallisé n'est autre chose que le nitrotoluène pur.

(1) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg*, t. VI, p. 272.

Au reste, il me semble qu'il n'y a rien d'étonnant à voir le nitrotoluène cristalliser, parce qu'il y a beaucoup de combinaisons aromatiques contenant C^7 , qui sont solides (toluidine, alcool crésylique, etc.), tandis que les combinaisons correspondantes contenant C^6 et C^8 sont liquides.

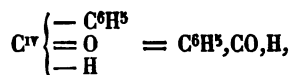
Je ne comptais pas d'abord publier mes recherches avant d'avoir déterminé les conditions qui empêchent le nitrotoluène de cristalliser.

Sur la constitution de la benzoïne, de l'hydrobenzoïne et des corps qui s'y rattachent, par M. Édouard GRIMAUD.

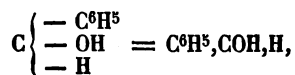
On sait que la benzoïne $C^{14}H^{12}O^2$ (1) se rencontre souvent dans les essences d'amandes amères du commerce, et qu'on peut la produire à volonté en traitant l'hydrure de benzoyle pur par une solution alcoolique de cyanure de potassium (Zinin). Ce mode de formation est inexplicable jusqu'ici; mais la benzoïne prend aussi naissance par l'action de l'acide azotique sur l'hydrobenzoïne; la constitution de celle-ci étant connue, on pourra en dériver celle de la benzoïne et de plusieurs composés non encore sériés.

L'hydrobenzoïne $C^{14}H^{14}O^2$ résulte de la fixation de 2 atomes d'hydrogène sur 2 molécules d'hydrure de benzoyle (Zinin).

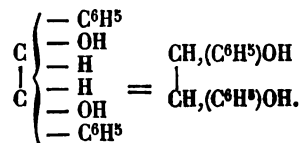
L'hydrure de benzoyle étant



lorsque 1 atome d'hydrogène se fixe sur l'oxygène, il forme de l'oxydryle OH; celui-ci étant monoatomique, le groupe devient :

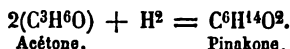
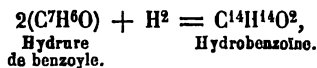


dans lequel le carbone n'est plus saturé; mais cette addition d'hydrogène ayant lieu en même temps sur une autre molécule d'hydrure de benzoyle, les deux groupes incomplets s'attachent par leur carbone. La nouvelle molécule est l'hydrobenzoïne, dont la formule de constitution devient alors :

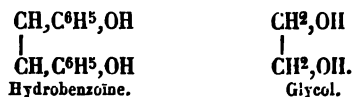


(1) C = 12; O = 16; H = 1.

Cette formule nous montre que l'hydrobenzoïne est un alcool diatomique; son mode de génération est analogue à celui de la pinakone, que M. Friedel a déjà considérée comme un isoglycol.

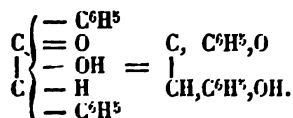


Elle peut être comparée au glycol ordinaire, dont elle diffère par la substitution de deux groupes *phényle* à 2 atomes d'hydrogène.

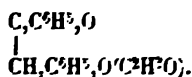


Lorsqu'on traite l'hydrobenzoïne par l'acide azotique, on lui enlève 2 ou 4 atomes d'hydrogène pour former la benzoïne $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2$, ou le benzile $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$.

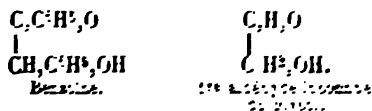
La benzoïne devient donc



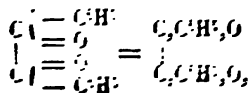
C'est la première aldéhyde de l'alcool diatomique *hydrobenzoïne*; elle est donc moitié aldéhyde, ou plutôt acétone, et moitié alcool; elle joue en effet quelquefois le rôle d'un alcool monoatomique et peut donner un éther acétique ou un éther benzoïque. L'éther acétique a pour formule :



Elle correspond à la première aldéhyde, encore inconnue, du glycol ordinaire, comme l'hydrobenzoïne correspond au glycol :



Quant au benzile (hydrobenzoïne — 4H, il devient :

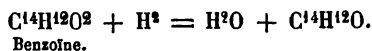


c'est la seconde aldéhyde de l'hydrobenzoïne; elle correspond à la deuxième aldéhyde du glycol (glyoxal?)



Sa fonction n'est pas et ne peut pas être celle d'une aldéhyde; elle est plutôt celle d'une acétone. Le benzile est à l'hydrobenzoïne ce que l'acétone est à l'alcool isopropylique.

Lorsqu'on traite le benzile par l'hydrogène naissant, on régénère la benzoïne; mais avec la benzoïne on ne parvient pas à régénérer l'hydrobenzoïne. La réaction se passe suivant l'équation :



Ce composé $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$ a été appelé par M. Zinin benzoïne désoxydée, et sa génération paraîtrait infirmer la constitution que nous avons attribuée à la benzoïne; mais on sait que, dans les séries supérieures, les alcools diatomiques se scindent, au moment de leur transformation, en eau et en oxydes; c'est ainsi que M. Bauer a obtenu l'oxyde d'amylène en voulant préparer l'amylglycol, et il est probable que dans les conditions où la réaction a eu lieu, l'hydrobenzoïne a perdu H^2O pour donner naissance au corps $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$, analogue alors à l'oxyde d'éthylène :



Au reste, en se plaçant dans des conditions différentes (action de la potasse alcoolique en vase clos), M. Zinin a transformé la benzoïne en hydrobenzoïne et acide benzilique (?), par un procédé analogue à celui qui transforme l'aldéhyde benzoïque en acide et en alcool benzéthylique.

Deux corps se rattachent encore à cette série, le stilbène $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$ (1) comparable à l'éthylène :

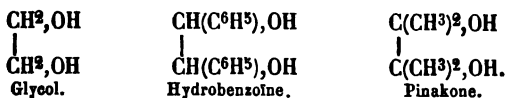


(1) Gerhardt l'a déjà appelé diphenyléthylène.

et le dibenzyle comparable à l'hydrure d'éthyle :

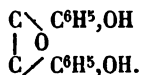


L'hydrobenzoïne est un alcool diatomique, mais un alcool différant par sa nature et par la fonction de ses dérivés, des glycols déjà connus; il est intermédiaire entre le glycol ordinaire et la pinakone; en effet, tandis que la pinakone résulte du remplacement de 4 atomes d'hydrogène du glycol par des radicaux alcooliques, l'hydrobenzoïne dérive du glycol par substitution de deux groupes alcooliques seulement.



C'est un *isoglycol intermédiaire*; ces formules suffisent pour marquer la différence des corps qu'on peut en dériver, et montrer les fonctions de la benzoïne et du benzile.

Quant à l'acide benzilique ou stilbique $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^3$ (produit de l'action de la potasse alcoolique sur la benzoïne et le benzile), sa constitution est moins satisfaisante; il paraît être à l'hydrobenzoïne ce que l'acide glycolique est au glycol. Mais dans l'hydrobenzoïne, les deux atomes d'hydrogène, remplaçables par de l'oxygène, appartiennent à 2 atomes de carbone différents, et alors l'acide benzilique aurait la formule suivante :



Or, on ne connaît pas jusqu'ici d'acide ayant une constitution analogue. Il y a là une difficulté à résoudre (1).

Le point de départ de ces considérations est dans les beaux travaux de M. Zinin; nous avons appliqué à leur interprétation la notion de l'atonicité du carbone, et la théorie des composés aromatiques, due à M. Kekulé. On peut ainsi sérier un grand nombre de corps dont les liens de parenté n'étaient pas suffisamment établis, faciliter leur étude par la connaissance de leurs relations avec les composés analogues de la série grasse et soulager la mémoire de formules complexes, puisqu'on

(1) Nous avons M. Louguinine et moi, commencé des recherches sur l'acide benzilique pour élucider ce point.

les déduit du glycol et de ses dérivés par la substitution de deux C^6H^5 à deux atomes d'hydrogène.

$C^2H^2(C^6H^5)^2$ Stilbène.	C^2H^4 Éthylène.
$C^2H^4(C^6H^5)^2$ Dibenzyle.	C^2H^6 Hydruie d'éthyle.
$C^2H^4(C^6H^5)^2O^2$ Alcool stilbénique. (hydrobenzoïne).	$C^2H^6O^2$ Alcool éthylénique. (glycol).
$C^2H^2(C^6H^5)^2O^2$ Première aldéhyde (benzoïne).	$C^2H^4O^2 ?$ Première aldéhyde inconnue du glycol.
$C^2(C^6H^5)^2O^2$ Deuxième aldéhyde (benzile).	$C^2H^2O^2$ Deuxième aldéhyde du glycol. (glyoxal) ?
$C^2H^2(C^6H^5)^2O$ Oxyde de stilbène (benzoïne désoxydée).	C^2H^4O Oxyde d'éthylène.
$C^2H^2(C^6H^5)O^3$ Acide stilbique ?	$C^2H^4O^3$ Acide glycolique.

La nomenclature de ces corps doit être modifiée et mise en rapport avec leurs fonctions ; les noms de benzile, acide benzilique doivent surtout disparaître ; ils sont l'objet d'une perpétuelle confusion de langage avec l'alcool benzylique C^7H^8O , le radical benzyle, C^7H^7 , etc. On voit par l'examen de ces deux colonnes, que le parallèle peut être poussé plus loin, et fait ainsi prévoir un grand nombre de termes inconnus, tel est par exemple, l'alcool monoatomique $C^2H^4(C^6H^5)^2O$, comparable à l'alcool ordinaire C^2H^6O .

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les changements inverses de volumes consécutifs à la formation des sels ammoniacaux et des sels alcalins au sein de l'eau,

par M. J. REGNAULD (1).

Ces expériences sont résumées dans le tableau que l'on trouvera plus bas.

Toutes les dissolutions, sous un même volume (100 centim. cubes), et à une même température (+ 15°) étaient chimiquement équivalentes. Les quantités de bases employées pour les préparer étant capables de neutraliser un même poids (12^{gr},8) d'acide oxalique pur, desséché à + 100°, leur concentration, nécessairement limitée par la solubilité du sel le moins soluble des trois groupes, était telle que 1 équivalent de base, d'acide ou de sel se trouvait dissous à + 15° dans environ 36 équivalents d'eau. L'état liquide des éléments chimiques mis en présence et des composés nouveaux qu'ils engendrent est une condition indispensable pour ce genre d'étude.

Toutes les déterminations expérimentales ont été faites à + 15°.

d exprime la densité des solutions basiques ;

d' — — — — — acides équivalentes ;

d'' — — — — — mélanges à volume égal ou des sels formés.

La quatrième colonne contient les densités calculées des mélanges :

$$V' = \frac{d + d'}{2}.$$

En supposant $V = \frac{1}{d}$, le volume calculé de 1 gramme de l'un des mélanges et $V' = \frac{1}{d'}$ son volume réel, on a pour les contractions :

$$\frac{V - V'}{V} = 1 - \frac{V}{d'},$$

et pour les dilations :

$$\frac{V' - V}{V} = \frac{V'}{d} - 1.$$

Ces valeurs sont inscrites à la cinquième colonne du Tableau I.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1125 (1866).

TABLEAU I.

SELS FORMÉS (1 ÉQUIV.).	d'	d''	d	$1 - \frac{v}{d''}$
AMMONIAQUE (1 équiv.) $d = 0.9789$ à $+ 15^{\circ}$.				
Sulfate ammonique.....	1.0928	1.0551	1.0358	0.0182
Nitrate.....	1.0970	1.0466	1.0379	0.0084
Chlorure.....	1.0485	1.0226	1.0137	0.0087
Acétate.....	1.0259	1.0241	1.0024	0.0212
Tartrate.....	1.0917	1.0583	1.0353	0.0218
Citrate.....	1.0846	1.0559	1.0317	0.0229
Sels formés (1 équival.)....	d'	d''	d	$\frac{d}{d''} - 1$
HYDRATE POTASSIQUE (1 équiv.) $d = 1.1336$ à $+ 15^{\circ}$.				
Sulfate potassique.....	1.0928	1.0934	1.1132	0.0162
Nitrate.....	1.0970	1.0859	1.1153	0.0270
Chlorure.....	1.0485	1.0642	1.0910	0.0251
Acétate.....	1.0259	1.0676	1.0797	0.0113
Tartrate.....	1.0917	1.0997	1.1126	0.0118
Citrate.....	1.0846	1.0965	1.1091	0.0115
HYDRATE SODIQUE (1 équiv.) $d = 1.1172$ à $+ 15^{\circ}$.				
Sulfate sodique.....	1.0928	1.0882	1.1050	0.0155
Nitrate.....	1.0970	1.0789	1.1071	0.0261
Chlorure.....	1.0485	1.0575	1.0828	0.0239
Acétate.....	1.0259	1.0595	1.0715	0.0113
Tartrate.....	1.0917	1.0923	1.1048	0.0119
Citrate.....	1.0846	1.0884	1.1009	0.0115

TABLEAU II.

SELS FORMÉS.	d'	d''	d	$1 - \frac{v}{d''}$
ÉTHYLAMINE $d = 0.9583$.				
Chlorure.....	1.0636	1.0154	1.0119	0.0035
NICOTINE $d = 1.0282$.				
Sulfate	1.0889	1.0775	1.0585	1.0177
Sels formés	d'	d''	d	$\frac{d}{d''} - 1$
LITHINE $d = 1.0228$:				
Sulfate lithique.....	1.0804	1.0447	1.0516	0.0065
Nitrate	1.0310	1.0183	1.0269	0.0084
Chlorure.....	1.0150	1.0103	1.0189	0.0085
BARYTE $d = 1.0254$.				
Nitrate barytique.....	1.0114	1.0150	1.0184	0.0023
Chlorure.....	1.0059	1.0113	1.0156	0.0042
Acétate.....	1.0145	1.0145	1.0155	0.0010
CHAUX $d = 1.0016$.				
Chlorure calcique	1.0002	1.0005	1.0009	0.0004
OXYDE DE THALLIUM TlO $d = 1.0382$.				
Nitrate thalleux	1.0076	1.0177	1.0204	0.0026
OXYDE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM $d = 1.0036$.				
Sulfate	1.0174	1.0068	1.0105	1.0036
Chlorure.....	1.0081	1.0012	1.0058	0.0045

Les solutions aqueuses d'ammoniaque et des hydrates de potasse et de soude se comportent d'une façon inverse. La première subit une contraction, tandis que les deux autres éprouvent une augmentation considérable de volume.

Indépendamment de ce fait principal, l'examen de ces nombres met en évidence le rôle prépondérant de la base, puisque, dans ses diverses combinaisons, le sens de la variation est toujours identique.

Quant à la cause de ces phénomènes, elle paraît résider principalement dans la fonction remplie par l'eau dans la solution d'ammoniaque et dans les hydrates des métaux alcalins. L'ammoniaque ne contracte pas de combinaison stable avec les éléments de cette dernière, tandis que les hydrates de potasse et de soude sont assimilés à de véritables sels.

Les solutions aqueuses de nicotine et d'éthylamine prouvent que les solutions aqueuses de ces bases diminuent de volume comme l'ammoniaque lors de leur combinaison avec les acides dilués.

Les déterminations opérées sur la lithine, la baryte, la chaux, le protoxyde de thallium, démontrent que les oxydes métalliques susceptibles de former des hydrates solubles doivent être rangés dans la série dont l'hydrate de potasse est le type. Il en est de même de l'oxyde de tétréthylammonium.

Sur les relations qui existent entre la composition, la densité et le pouvoir réfringent des solutions salines, par M. FOUQUÉ (1).

Ce travail a pour objet : 1° de rechercher si la loi de Biot et d'Arago pour les mélanges gazeux est également applicable aux solutions salines; 2° d'étudier la variation de l'indice de réfraction et celle du pouvoir réfringent avec la température.

Ces recherches ont exigé :

- 1° le titrage des solutions;
- 2° La détermination de leurs densités;
- 3° La mesure de leurs indices de réfraction.

Les sels employés, au nombre de quarante-trois, ont été purifiés, fondus, ou simplement desséchés à 100° avant la pesée, lorsque le sel était altérable.

Deux séries d'expériences ont été faites, l'une à la température ordinaire, ayant principalement pour but l'étude de la loi de Biot et d'Arago l'appliquée aux dissolutions; l'autre à des températures crois

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 121 (1867).

sant de 10 à 95 degrés, et ayant pour objet la détermination des variations de l'indice de réfraction et du pouvoir réfringent avec la température.

Cent vingt-trois solutions de différents sels dans l'eau, et en outre quelques liquides tels que l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone ont été étudiés de la sorte. Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'indice de réfraction des liquides varie considérablement avec la température. Dans l'intervalle de 10 à 95 degrés, la variation de l'indice pour les solutions salines atteint toujours le chiffre des centièmes.

2° La variation de l'indice est d'autant plus grande que la liqueur est plus concentrée.

3° Le pouvoir réfringent des solutions salines diminue lorsque la température s'élève. Cette diminution est d'environ 0,001 pour toutes les solutions étudiées dans l'intervalle de 10 à 95 degrés.

4° La dispersion diminue lorsque la température s'élève. La différence entre les indices des raies α et β du spectre de l'hydrogène diminue d'environ 0,0003 entre les limites de 10 à 95 degrés pour l'eau et pour les solutions aqueuses.

5° A une même température, le pouvoir réfringent des solutions du même sel est d'autant moindre que ces solutions sont plus concentrées. Pour chaque sel dissous, le maximum du pouvoir réfringent est égal à celui de l'eau distillée, qui est 0,7812 à la température de 4 degrés. Des solutions également concentrées des différents sels sont loin d'avoir le même pouvoir réfringent. Le chlorure de lithium fait cependant exception à cette règle. Les solutions de ce sel ont un pouvoir réfringent supérieur à celui de l'eau distillée et d'autant plus grand qu'elles sont plus concentrées. Ces solutions sont encore remarquables par leur coefficient de dilatation moindre que celui de l'eau distillée et qui change très-peu pour des variations considérables dans le titre de la liqueur.

La loi de Biot et Arago, appliquée aux solutions salines, n'est pas rigoureusement exacte; cependant elle s'applique assez bien à la plupart des solutions, et elle fournit pour chaque sel un nombre caractéristique représentant son pouvoir réfringent. Sur cent vingt-trois solutions, il n'y en a que seize pour lesquelles l'erreur observée dépasse la limite probable d'erreur, et encore sur ces seize solutions il y en a quatorze pour lesquelles cette limite n'est dépassée que d'une petite quantité. Pour deux solutions de chlorure de zinc seulement,

l'écart se trouve trop fort pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs accidentelles. L'affinité considérable du chlorure de zinc pour l'eau et la formation de différents hydrates dans la solution explique, suivant l'auteur, cette anomalie apparente.

Sur un mode général de cristallisation des composés insolubles,
par M. E. FREMY (1).

Dans une série d'expériences, l'auteur a introduit les corps dans des liquides différemment denses contenant de la gomme, du sucre ou de la gélatine. Les liqueurs étaient séparées par des parois de corps poreux ou par des feuilles de papier non collé qui, en s'imbibant peu à peu, donnaient lieu à des décompositions lentes.

Dans d'autres essais il a eu recours à des phénomènes d'endosmose pour rapprocher lentement, au moyen d'une membrane, les deux liquides qui devaient se décomposer mutuellement.

Des vases en bois ou en porcelaine dégourdie donnent également d'excellents résultats.

L'auteur a obtenu par ces moyens des cristaux de sulfate de baryte, de sulfate de strontiane, de carbonate de baryte, de carbonate de plomb, de sulfate de plomb, d'oxalate de chaux, de borate de baryte, de chromates de baryte, de magnésie et de divers sulfures.

M. Fremy a tenté d'obtenir le quartz cristallisé par voie humide, en soumettant les silicates alcalins dissous et placés dans des vases poreux à l'action lente de certains acides.

Dans ce but il a introduit ces silicates dans des vases en bois ou en porcelaine dégourdie qu'il a abandonnés pendant plusieurs mois dans des dissolutions de différents acides, et qu'il a même exposés à l'action de l'acide carbonique.

Les silicates alcalins ont été décomposés lentement ; au lieu de produire des dépôts gélatineux comme dans le cas ordinaire de leur décomposition par les acides, ils ont fourni des masses cristallines, blanches et assez dures pour rayer le verre.

Ainsi les propriétés physiques de ces dépôts s'éloignaient complètement de celles de la silice chimique. Ce corps blanc cristallin se dissout dans les liqueurs alcalines qui n'attaquent pas le quartz ; il est hydraté et il retient en outre une certaine quantité d'alcali qui paraît entrer dans sa constitution.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 714 (1866).

Le corps obtenu avec le silicate de soude donne à l'analyse :

Silice	68
Soude	5
Eau	27

La méthode de l'auteur est très-générale et il y a lieu de croire qu'elle permettra de produire artificiellement un grand nombre de corps qui se trouvent cristallisés soit dans les roches, soit dans les tissus organiques, et qu'elle donnera par conséquent sur leur mode de production naturelle d'utiles renseignements.

L'auteur rappelle qu'en 1854 M. Macé, aujourd'hui capitaine d'artillerie, à cette époque encore élève à l'École polytechnique, avait obtenu, dans une série d'expériences faites au laboratoire de l'Ecole polytechnique, plusieurs sels insolubles nettement cristallisés, notamment le sulfate de plomb, le sulfate de baryte, l'oxalate de chaux, etc. A cet effet, M. Macé faisait communiquer au moyen d'un simple fil fonctionnant comme siphon, les deux dissolutions étendues dont la réaction mutuelle devait produire le composé insoluble (1).

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la production de l'ozone, par M. J. PLANTÉ (2).

Lorsqu'on prépare l'ozone par la pile, on peut employer des électrodes de plomb tout aussi bien que des électrodes en platine.

On s'en assure facilement en faisant usage de deux voltamètres dont l'un est formé par des fils de platine, l'autre par des fils de plomb de même longueur et de même diamètre, et les faisant traverser par un même courant. En recueillant les gaz dans des dissolutions semblables d'iodure de potassium, on trouve que la quantité d'iode mise en liberté par l'ozone du voltamètre à fils de platine étant représentée par 1, celle qui est fournie par l'ozone du voltamètre à fils de plomb est approximativement égale à 1,5.

Il est donc préférable, dans la préparation de l'ozone par l'électrolyse de l'eau, d'employer des fils de plomb au lieu de fils de platine.

(1) *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 825, (1854).

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 63 (1866).

Sur le bore graphitoïde,

par MM. F. WOEHLER et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

La matière décrite sous ce nom par MM. Wœhler et H. Deville, dans leur mémoire sur le bore, n'est nullement du bore pur, mais une combinaison définie de bore et d'aluminium.

Elle se produit surtout lorsque, dans la préparation du bore cristallisé par l'acide borique, ou du bore amorphe avec l'aluminium, on n'emploie pas une chaleur trop forte. En dissolvant l'aluminium dans l'acide chlorhydrique étendu, elle reste mêlée avec les cristaux de bore dont on la sépare facilement par lixiviation. Elle se forme aussi en portant de l'aluminium fondu dans la vapeur de chlorure de bore.

Ce borure d'aluminium est cristallisé en lames hexagonales, minces, de la couleur du cuivre, et d'un éclat métallique. D'après les observations de M. Miller, de Cambridge, sa forme appartient au système monoclinique. Il bleuit comme l'acier quand on le chauffe à l'air. Chauffé dans le chlore, il brûle avec éclat en donnant du chlorure d'aluminium et du chlorure de bore. Il se dissout très-lentement dans l'acide chlorhydrique chaud et concentré et dans une solution chaude d'hydrate de soude en dégageant de l'hydrogène. Il se dissout facilement dans l'acide azotique concentré.

Le carbonate d'ammoniaque donne naissance, dans cette solution, à un précipité de borate d'alumine basique.

Pour l'analyse on a chassé l'acide borique de ce précipité, en le traitant par l'acide fluorhydrique, puis par l'acide sulfurique.

Sa formule est BoAl .

	Trouvé.			Calculé.
Aluminium	54,02	54,91	Al	55,46
Bore	45,98	45,09	Bo	44,54
	100,00	100,00		100,00

Sur les iodures de sélénium, par M. E. SCHNEIDER (2).

Protoiodure. — Le bromure de sélénium se mêle à l'iodure d'éthyle sans réaction apparente; mais si l'on fait réagir ces deux corps l'un sur l'autre, molécule pour molécule, à 100° dans des tubes scellés pendant douze heures, il se sépare par le refroidissement une masse cristalline

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 19 (1867).

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 627.

grise, surnageant un liquide brun très-mobile. Le tout étant distillé, donne du bromure d'éthyle passant à 41° et un résidu fusible à 68-70° en une masse brune se concrétant par le refroidissement; c'est l'iodure de sélénium SeI . Lorsqu'on broie ensemble de l'iode et du sélénium dans des proportions convenables, on obtient le même iodure. Cette combinaison est peu stable; à la température ordinaire elle perd déjà de l'iode, ainsi que par l'action des dissolvants de l'iode, de sorte que l'on pourrait croire à un simple mélange; il n'en est rien pourtant, car l'eau décompose cet iodure d'après l'équation,



L'acide sélénieux et l'acide iodhydrique se décomposant mutuellement, ces corps ne s'observent qu'en très-petite quantité dans cette décomposition.

Periodure. — Cet iodure se forme comme le précédent, en remplaçant le protobromure de sélénium par le perbromure; on peut aussi l'obtenir directement par l'iode et le sélénium; mais on l'obtient le plus facilement par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide sélénieux: en mélangeant les solutions aqueuses concentrées de ces deux corps, il s'en sépare peu à peu un précipité brun qui prend de la compacité par l'agitation. L'acide iodhydrique ne doit être ajouté que peu à peu, et il faut éviter d'en mettre un excès qui produirait une action décomposante sur le produit formé. Le periodure ressemble beaucoup au protoiodure, il est seulement plus foncé et possède une teinte bleuâtre; il renferme SeI^4 (13,80 sélénium et 86,20 d'iode). L'eau le décompose très-lentement.

Sur le sulfure et le séléniure de cyanogène, par M. R. SCHNEIDER (1).

Lorsqu'on ajoute du cyanure d'argent à une solution de bromure de sélénium dans le sulfure de carbone, on obtient une quantité notable de séléniure de cyanogène SeCy qui cristallise dans le sulfure de carbone en lamelles brillantes, incolores ou jaunâtres; ce corps s'altère à l'air humide en répandant de l'acide cyanhydrique et en se colorant par du sélénium qui devient libre.

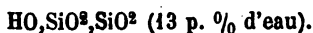
Le cyanure d'argent agit également sur le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone; lorsque l'action est terminée, à l'aide d'une douce chaleur, l'odeur du chlorure de soufre disparaît. En chauffant alors à l'ébullition et filtrant, on obtient par le refroidisse-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 634.

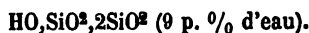
ment une grande quantité de lamelles cristallines, incolores, d'un éclat soyeux et d'une odeur provoquant le larmolement; la composition correspond à S-Cy . Ce composé s'altère même dans des vases hermétiquement clos, en se colorant en jaune; il ne se dissout plus alors en totalité dans le sulfure de carbone, car il reste un résidu jaune qui est peut-être du sulfure de paracyanogène (*pseudo-schwefelcyan*).

Sur les hydrates siliciques, par M. MERMÉ (1).

Le peu d'accord qui existe à l'égard de la composition de ces hydrates a décidé l'auteur à faire de nouvelles recherches. Il a d'abord opéré sur l'acide silicique qu'on obtient en décomposant le fluorure de silicium par l'eau. Séché sur de l'acide sulfurique, cet hydrate perd rapidement de l'eau, qu'il reprend ensuite facilement à l'air pour donner :



Séché à 60° pendant plusieurs semaines au-dessus de l'acide sulfurique, il renferme :



Séché à 80° , 90° et 100° , il retient de 7, 4 à 6, 3 p. $\frac{0}{100}$ d'eau, soit



L'hydrate séché à l'air a la même composition que celui obtenu par M. Langlois en décomposant la vapeur de chlorure de silicium par l'air humide, soit :



L'hydrate $\text{HO}, 2\text{SiO}^2$ a été obtenu par Ebelmen en décomposant l'éther silicique par l'eau, et par M. Graham en évaporant dans le vide la solution aqueuse d'acide silicique obtenue par dialyse. En définitive, l'auteur admet les hydrates :



et il pense qu'en maintenant l'acide à certaines températures on obtiendrait aussi les hydrates intermédiaires entre les deux derniers.

Sur les hydrates et sur un sulfate d'acide borique, par M. MERMÉ (2).

L'auteur admet l'existence des hydrates boriques suivants :



(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 177 (1866), n° 19.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 179 (1866), n° 19.

Que l'acide borique se dépose d'une solution étendue et froide, ou concentrée et chaude, il se trouve toujours à l'état du premier de ces hydrates; le second se produit par une dessiccation à 100°; le troisième par une dessiccation à 140° pendant 14 heures; enfin le dernier se produit par une température de 200 à 220°.

Lorsqu'on traite l'acide borique par son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient une bouillie qui devient complètement fluide lorsqu'on la chauffe, et qui se prend alors par le refroidissement en une masse vitreuse. Cette masse, chauffée vers 280° pour chasser l'excès d'acide sulfurique, a pour composition : $5\text{BoO}^3, 2\text{SO}^3 + 2\text{aq}$. Cette combinaison attire l'humidité en devenant blanche et opaque. Elle ne change pas de composition lorsqu'on la chauffe à 350°.

Sur l'isomorphisme des perchlorates de thallium, de potassium et d'ammonium, par M. MOSCOE (1).

Le perchlorate de thallium ressemble sous le rapport de la stabilité aux perchlorates alcalins. On le prépare facilement, soit en dissolvant du thallium dans l'acide perchlorique aqueux, soit par la double décomposition au moyen du sulfate du thallium et de perchlorate de barium. Le sel cristallise en cristaux rhombiques, incolores, transparents, brillants, déliquescents et bien définis. Leur densité = 4,844 à 15° C.; ils se dissolvent dans 10 fois leur poids d'eau à 15° et dans les 3/5 de leur poids à 100°. Il sont aussi assez solubles dans l'alcool. Le perchlorate de thallium est anhydre; il ne perd rien de son poids, lorsqu'on le chauffe à 200° C.; on peut même le chauffer à quelques degrés au delà du point d'ébullition du mercure sans qu'il se décompose; mais à une température plus élevée, il se transforme en une masse noire et finalement il se volatilise du chlorure de thallium.

La formule est : TlClO^4 ; il renferme :

Tl	67,21
Cl	21,09
O ⁴	11,70
	100,00

La forme cristalline du perchlorate de thallium est un prisme rhombique droit, dans lequel apparaissent généralement les facettes de l'octaèdre rhombique et celles basiques du prisme; les cristaux, comme cela s'observe également pour les perchlorates alcalins, sont allongés,

(1) *Chemical News*, nov. 1866, n° 362, p. 217.

tantôt dans la direction des facettes prismatiques, tantôt dans celle des facettes octaédriques. Les angles sont exactement les mêmes que ceux constatés par Mitscherlich pour les perchlorates de potassium et d'ammonium.

Action de l'hypermanganate de potasse sur certains métaux,
par M. W. B. GIBBS (1).

Une solution d'hypermanganate de potasse n'exerce presque aucune action sur le zinc, métal cependant si facilement oxydable dans les circonstances ordinaires. Il en est de même du cuivre, même en chauffant pendant plusieurs heures à 100°. Mais par contre le mercure est rapidement attaqué par l'hypermanganate potassique. En agitant le mercure, même à froid, avec une solution de ce sel, le mercure s'éteint très-vite et se transforme en une poudre noirâtre. Bientôt la solution est décolorée; elle manifeste une réaction fortement alcaline et renferme de l'hydrate de potasse. Le mercure se convertit en oxyde mercurieux noir mélangé avec de l'oxyde manganique brun. Les deux oxydes peuvent être séparés mécaniquement en vertu de leur grande différence de densité. Il est à remarquer que l'hypermanganate, en se désoxydant, passe d'abord à l'état de manganate, la solution avant de se décolorer virant du pourpre violacé au vert.

Si l'on fait bouillir la solution d'hypermanganate potassique avec le mercure, la réaction est beaucoup plus prompte. Mais il se forme alors beaucoup d'oxyde mercurique, et il n'y a pas de passage à l'état de manganate. L'argent ne paraît exercer qu'une faible action. M. Crookes ajoute à cette notice, qu'à froid l'aluminium et le magnésium ne sont pas attaqués par l'hypermanganate. A l'ébullition, il y a peu à peu dépôt d'oxyde brun de manganèse, mais la solution n'est décolorée qu'à la longue et seulement à la condition d'être très-étendue. Le thallium, par contre, réagit d'une manière plus énergique et décompose graduellement l'hypermanganate, même à froid. E. K.

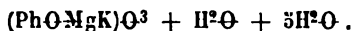
Sur de nouveaux phosphates renfermant du potassium et du sodium et analogues au phosphate ammoniac-magnésien,
par MM. SCHROECKER et VIOLET (2).

Lorsqu'on ajoute à une molécule d'acide phosphorique, une molécule de carbonate de potasse et autant de magnésie, il se dépose sur

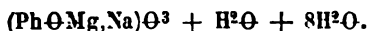
(1) *Chemical News*, avril 1867, n° 386, p. 204.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 229. [Nouv. sér., t. LXXV.] Novembre 1866.

les parois du vase un sel cristallin, qui, examiné au microscope, se présente sous la forme de prismes rhombiques aplatis. Cette combinaison qui ressemble par sa forme extérieure au phosphate ammoniaco-magnésien, en est l'analogue, car la potasse y remplace l'ammoniaque. Pour préparer ce sel il faut opérer de la manière suivante : on ajoute à de l'acide phosphorique un atome de carbonate de potasse, on chasse l'acide carbonique, on additionne la liqueur froide d'un égal volume d'eau, on pèse deux atomes de magnésie qu'on met en suspension dans l'eau et on les ajoute à des intervalles assez éloignés ; la magnésie se dissout au commencement ; lorsque le liquide en est saturé, on ajoute le reste de la magnésie et on laisse reposer quelques jours en ayant soin d'agiter fréquemment. On doit opérer, selon l'auteur, à une assez basse température. Le sel cristallisé ne peut pas être lavé sans s'altérer. La composition est exprimée par la formule suivante :



Il perd les 5 molécules d'eau à 110°, les autres par la calcination. On prépare le sel de soude en ajoutant à un atome de phosphate de soude autant d'acide phosphorique qu'il en renferme ; ensuite on ajoute, avec les précautions exposées plus haut, la magnésie dans la proportion de deux molécules de MgO pour une molécule de Ph^2O^5 . Le sel cristallise en prismes microscopiques ressemblant au sel de potasse. Sa composition s'exprime par la formule suivante :



Les 8 molécules d'eau sont éliminées à 110°, les autres à la chaleur rouge.

Sur la présence de l'indium dans le wolfram,
par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

L'auteur a trouvé de l'indium dans un minerai de wolfram de provenance inconnue : on a fondu une partie du minerai avec du carbonate sodique, une autre partie a été soumise à l'action des acides chlorhydrique et azotique bouillants. La solution chlorhydrique renfermait un peu de zinc et d'indium : 122^{gr},6 de minerai ont fourni 0^{gr},028 d'oxyde d'indium, ce qui fait 0^{gr},0228 p. 0/0.

Pour séparer l'indium des autres métaux, on précipite la solution acétique par l'hydrogène sulfuré, on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, bouillir avec de l'acide sulfureux, puis on ajoute du car-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 247. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

bonate de baryte et on laisse reposer; enfin on fait dissoudre dans l'acide sulfurique et on précipite par l'ammoniaque. L'oxyde d'indium est réduit au moyen de l'hydrogène.

Pour démontrer la présence de l'indium par l'analyse spectrale, on fait bouillir un gramme de minerai finement pulvérisé avec un mélange d'acides chlorhydrique et azotique, on neutralise par le carbonate de soude, on ajoute de l'acétate de soude en excès, on précipite par l'hydrogène sulfuré; on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique faible, on précipite une dernière fois et on soumet à l'essai spectrométrique le dépôt obtenu.

Un minerai de wolfram de Zinnwald renfermait également de l'indium. On n'a pu constater la présence de sulfure de zinc, quoique l'échantillon renfermât du zinc.

Bien que le wolfram ne contienne guère plus d'indium que le zinc de Freiberg, il serait avantageux de l'extraire en même temps que l'acide tungstique et de faire usage du procédé de M. Scheibler pour la préparation du tungstate de soude. Le produit de fusion est traité par l'eau bouillante, puis l'indium, après avoir été dissous dans l'acide chlorhydrique en même temps que le fer, le manganèse et le zinc, est séparé de ces métaux d'après la méthode connue.

Faits pour servir à l'histoire de l'osmium, par M. WOENLER (1).

1° C'est à tort qu'on admet qu'il se forme de l'acide osmique lorsqu'on fait fondre de l'osmium métallique avec de l'hydrate de potasse : s'il se formait de l'acide osmique, les acides ne détermineraient pas de précipité; or la masse fondue fournit une solution jaune dans laquelle les acides déterminent un précipité noir abondant d'oxyde d'osmium, et il reste en dissolution de l'acide osmique. Il se forme donc un oxyde particulier qui ne peut pas être confondu avec l'acide osmique, lequel fournirait dans ce cas une solution violette.

Le ruthénium fondu avec l'hydrate de potasse donne une masse d'un brun noir, soluble en totalité dans l'eau avec une couleur jaune orangée foncée. L'acide azotique précipite un oxyde noir et on constate en même temps une odeur rappelant celle de l'ozone, due probablement à de l'acide ruthénique RuO^4 .

L'analogie qu'offrent l'osmium et le ruthénium dans cette réaction ne permet pas de les séparer par cette méthode.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 253. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

2° M. Claus (1) dit : « Lorsqu'on fait dissoudre un morceau de potasse caustique dans de l'acide osmique, on a un liquide rouge de sang, il se produit rapidement de l'osmite de potasse et il se dégage de l'oxygène. Comme il y a un grand excès de potasse, il pourrait se produire du peroxyde de potassium qui n'abandonne que lentement de l'oxygène. Ce liquide rouge conserve longtemps l'odeur d'acide osmique; à la fin ce caractère s'efface et la saveur poivrée se change en une autre à la fois sucrée et astringente due à de l'osmite de potasse. »

L'auteur fait remarquer qu'il ne peut y avoir d'acide osmieux parce que la liqueur ne se colore pas en violet et qu'il n'a pas observé de dégagement de gaz oxygène.

3° L'acide osmique sublimé ajouté en excès à une lessive de potasse s'y dissout et la solution d'un jaune rougeâtre foncé est abandonnée à l'évaporation spontanée sur de l'hydrate de potasse. Il se forme des agglomérations mamelonnées de cristaux opaques solubles dans peu d'eau avec une couleur d'un rouge jaunâtre, sans qu'il reste trace d'osmite de potasse violet, qui est au contraire une matière très-peu soluble.

L'acide azotique forme dans cette solution un précipité blanc d'acide osmique; mais le dépôt passe bientôt au gris par suite de la formation d'oxyde noir dont la quantité augmente rapidement.

4° On fait fondre au rouge de l'osmium métallique avec de l'hydrate de potasse; la masse noire ainsi obtenue se dissout intégralement dans l'eau avec une couleur d'un rouge jaunâtre foncé. On concentre la liqueur jusqu'au quart; un peu d'acide osmique se volatilise; on abandonne le liquide à lui-même. Au bout de 24 heures, il se forme de petits octaèdres d'osmite de potasse violet. On fait passer pendant longtemps un courant d'acide carbonique pur dans les eaux mères; celles-ci se décolorent, passent au violet, il se fait un dépôt violet gris et de l'acide osmique est mis en liberté. Le précipité donne, avec beaucoup d'eau, une solution violette et il reste un peu d'oxyde noir. L'acide azotique précipite de cette dissolution un oxyde noir, et il se forme de l'acide osmique. L'acide carbonique a la même action sur la solution des cristaux violets.

5° Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur de l'oxyde noir, il se forme d'abord une solution pourpre qui passe au jaune brun, ensuite au vert; par la chaleur, elle devient jaune brunâtre. L'acide sulfureux la fait passer au jaune pur, même à l'ébullition il ne se pré-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xc, p. 91.

sente pas de phénomènes de réduction. Le zinc y précipite le métal sous forme de flocons noirs.

Sur une nouvelle combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, par M. R. SCHNEIDER (1).

Dans la préparation du cinabre par voie humide, d'après le procédé de M. Kirchhoff, la solution alcaline retient beaucoup de mercure et fournit par l'évaporation, d'abord une cristallisation d'hyposulfite de potasse, puis une masse cristalline consistant en une agglomération de petites aiguilles soyeuses qui, d'après M. Brunner, présentent la composition $\text{KS, HgS} + 5\text{HO}$. Cette combinaison n'est pas très-stable. L'auteur en avait conservé une certaine quantité dans un flacon bien bouché ; au bout de quelques années il a constaté qu'il s'était formé de petites paillettes cristallines, de couleur olive clair, à reflets nacrés, et constituant un composé qui n'était pas connu jusqu'à présent.

L'analyse de ce corps a conduit à la formule KS, 2HgS . Au microscope on distingue de petites paillettes minces, de couleur jaune foncé, qui selon toute apparence appartiennent au système rhombique. Avec l'eau, elles se comportent de la même manière que le sel double incolore de M. Brunner : comme ce dernier, elles se décomposent immédiatement, le sulfure de sodium se dissout et il se précipite du sulfure de mercure qui conserve la forme et l'éclat des cristaux primitifs. De même l'acide chlorhydrique moyennement concentré les décompose en précipitant du sulfure de mercure noir et dégageant de l'hydrogène sulfuré (provenant du sulfure de potassium). L'acide azotique agit d'une manière analogue.

En traitant ce nouveau composé par l'ammoniaque, il n'y a aucune action à froid ; à chaud il devient noir par suite de la précipitation du sulfure de mercure. Une solution de potasse se comporte de la même manière que l'ammoniaque.

Le chlore le décompose rapidement avec formation de chlorure de soufre, chlorure de potassium et chlorure de mercure. L'acide chlorhydrique concentré, ou bien un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse le décompose de même immédiatement : la majeure partie du soufre est éliminée, tandis qu'une petite portion s'oxyde en formant de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on chauffe ce sulfure double dans un tube fermé, il fond en

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 488. — *Chemisches Centralblatt*, t. XI, p. 572.

une masse brune ; lorsqu'on élève la température, un peu de mercure se sublime, puis du sulfure noir de mercure, et le résidu, qui paraît être un polysulfure de potassium, prend par le refroidissement une couleur jaune foncé.

D'après cela, ce composé n'a pas une grande stabilité et possède une forte tendance à se décomposer en ses éléments. La formation a probablement lieu d'après l'une des équations :



ou bien :



Il prendrait donc naissance par suite de la décomposition du sel de M. Brunner. Cependant ce n'est là qu'une hypothèse à l'appui de laquelle on ne peut pas encore fournir de preuves.

Sur l'oxydation des alliages d'étain et de plomb,

par M. F. BOLLEY (1).

La question de savoir comment les alliages des métaux se comportent à l'oxydation n'est pas sans intérêt. En effet, si l'un des métaux est plus oxydable que les autres, les proportions doivent être changées par des fusions répétées de l'alliage au contact de l'air ; ou bien si le mélange des oxydes doit servir à la fabrication des émaux, et si toute la masse de l'alliage n'est pas oxydée par un seul traitement, on doit obtenir un produit renfermant les métaux dans des proportions différentes de celles qu'on voulait y faire entrer.

Pour examiner ce fait, l'auteur fit préparer par M. Crinsoz différents alliages de plomb et d'étain qu'on oxyda en partie en les fondant au contact de l'air et en enlevant successivement les couches d'oxydes qui se formaient à la surface des bains métalliques.

Les différents mélanges d'oxydes furent analysés :

	Les alliages renfermaient :	Les mélanges d'oxydes obtenus renfermaient :
I.	Sn = 86,90 Pb = 13,10	Sn = 96,09 Pb = 3,91
II.	Sn = 61,24 Pb = 38,76	Sn = 64,60 Pb = 35,40
III.	Sn = 41,41 Pb = 58,59	Sn = 41,90 Pb = 58,10
IV.	Sn = 12,42 Pb = 86,58	Sn = 12,22 Pb = 87,78

(1) *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, t. XI, n° 76.

On voit par là que l'étain est constamment oxydé en plus forte proportion que le plomb; les deux métaux se comportent donc dans ces circonstances de la même manière que dans leurs solutions. Aussi quand de pareils alliages ne renferment pas une trop grande proportion de plomb, l'acide acétique étendu ne dissout que l'étain.

Recherches sur l'acide titanique, par M. MERM (1).

Préparation de l'acide titanique. — L'auteur modifie le procédé de M. Wöhler en fondant le rutile avec quatre fois son poids de carbonate de potasse; en reprenant par l'eau, on laisse un résidu de titanate acide de potasse qui se dissout par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré. On porte ensuite cette solution à l'ébullition avec du fluorure de potassium dans une capsule de plomb: par le refroidissement, la liqueur se prend en un magma cristallin de fluorotitanate de potassium $\text{KF} \cdot \text{TiF}_2$. On purifie ce sel en le lavant avec un peu d'eau froide, précipitant les traces de fer par une goutte de sulfure ammonique, puis on le redissout dans l'eau bouillante et l'on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque. 100 parties de rutile donnent 50 à 60 parties d'acide titanique pur.

On obtient aussi de très-bons résultats en préparant du chlorure de titane (par le rutile, le charbon et le chlore sec) que l'on décompose ensuite par l'eau. Enfin on peut aussi fondre 1 partie de rutile avec 6 parties de sulfate acide de potasse, reprendre par l'eau, neutraliser par la soude et porter la liqueur à l'ébullition. Si la liqueur renferme de l'oxyde ferrique, celui-ci se précipite en même temps que l'acide titanique; si au contraire elle renferme de l'oxyde ferreux, celui-ci reste en dissolution. Pour éviter la précipitation du fer, il suffit de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pendant l'ébullition.

L'acide titanique se précipite aussi par l'ébullition de la liqueur chlorhydrique obtenue par le premier procédé.

Hydrates titaniques. — On sait qu'on connaît deux modifications de l'acide titanique: la modification α obtenue en précipitant l'acide par l'ammoniaque; elle forme plusieurs hydrates. Séché à l'air pendant vingt-quatre heures, cet acide renferme $\text{HO}, \alpha \text{TiO}_3 + 2\text{aq}$; séché à l'air pendant plusieurs semaines, il renferme: $\text{HO}, \alpha \text{TiO}_3 + \text{aq}$. Séché au-dessus de l'acide sulfurique, il perd très-rapidement aq. Par un plus

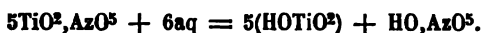
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 157 (1866), n° 19.

long séjour au-dessus de l'acide sulfurique ou séché à 60°, il renferme : $3(\text{HO}, \alpha\text{TiO}^2) + \alpha\text{TiO}^2$; enfin, séché à 100° : $\text{HO}, \text{TiO}^2 + \text{TiO}^2$.

L'acide β -titanique (*métatitanique*) se dépose par l'ébullition de sa solution sulfurique. Séché pendant longtemps à l'air ou pendant vingt-quatre heures sur de l'acide sulfurique, il renferme : $\text{HO}, \beta\text{TiO}^2$; à 60° : $\text{HO}, \beta\text{TiO}^2 + \beta\text{TiO}^2$; à 100° : $\text{HO}, \beta\text{TiO}^2 + 2\beta\text{TiO}^2$; à 120° : $\text{HO}, \beta\text{TiO}^2 + 3\beta\text{TiO}^2$, et à 160° : $\text{HO}, \beta\text{TiO}^2 + 4\beta\text{TiO}^2$. En somme, l'acide β perd son eau plus facilement que l'acide α .

Combinaisons de l'acide titanique avec les acides. Sulfate. — Les solutions sulfuriques d'acide titanique sont très-instables : elles laissent déjà déposer cet acide lorsqu'on étend d'eau la solution. L'acide titanique humecté d'acide sulfurique très-concentré s'échauffe, et, à l'ébullition, il se dissout entièrement. Cette dissolution devient gélatineuse par le refroidissement; mais si l'on évapore une partie de l'acide sulfurique, il reste une poudre blanche qui, essorée sur une brique, puis chauffée à 180°, a pour composition : $\text{TiO}^2, \text{SO}^2$. L'eau enlève presque tout l'acide sulfurique à cette combinaison. Calcinée, elle perd tout l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique la dissout lentement à froid, plus rapidement à chaud.

Azotate. — L'acide titanique pur se dissout dans l'acide azotique concentré; la solution, évaporée au-dessus de la chaux vive, se recouvre d'abord d'une pellicule irisée, puis elle fournit une masse formée de lamelles brillantes renfermant :



Ce sel se dissout dans l'eau froide, quoique imparfaitement; à chaud, la solution claire laisse déposer TiO^2 .

Phosphate. — Le phosphate ammonique précipite presque tout l'acide titanique de sa solution chlorhydrique; il se forme un précipité gélatineux qui, lavé et séché, forme une masse porcelanée $2\text{TiO}^2, \text{PhO}^5$. L'auteur pense que le précipité primitif renferme $\text{TiO}^2, \text{PhO}^5$, mais que le lavage à l'eau lui enlève de l'acide phosphorique.

Action de l'eau sur le chlorure de titane. — Le chlorure de titane exposé à l'humidité se transforme en une poudre jaune, puis blanche, qui tombe peu à peu en déliquescence, et la solution qui en résulte, séchée au-dessus de l'acide sulfurique, forme une masse analogue à la paraffine. Cette masse est soluble dans l'eau et la solution laisse déposer TiO^2 par l'ébullition. Elle renferme :



Exposée au-dessus de la chaux, elle donne :



Chauffée à 100°, elle perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en



Enfin, séchée à 180° elle ne renferme plus que 0,94 p. % de chlore.

Réactions de l'acide titanique. — Il est précipité en rouge brun par le cyanure jaune, et le précipité n'est verdâtre qu'en présence du fer. Les solutions titaniques, même très-étendues, sont colorées en jaune orangé intense par l'acide tannique.

Le bichromate de potasse en excès y donne un précipité floconneux jaune, soluble dans les acides.

Titane métallique. — L'auteur a cherché à produire le titane en décomposant le fluotitanate de potassium par le sodium en présence du zinc; il n'a obtenu, comme M. Wöhler, qu'une poudre noire amorphe, sans cristaux.

Sur un alliage d'or, d'argent et de cuivre fabriqué par les anciens peuples de l'Amérique du sud, par M. A. DAMOUR (1).

Cet alliage est façonné en forme de plat mince, et orné de diverses figures en relief obtenues par le martelage au repoussé. Il faisait partie de la collection de M. Jomard, et il appartient à M. Berthoud. Il a été recueilli parmi des ruines, sur le territoire de Medellin, près le fleuve Magdalena (Nouvelle-Grenade). Sa fabrication doit être considérée comme antérieure à celle de la conquête de l'Amérique.

Cet alliage se brise aisément par une légère flexion; il est recouvert, en certains endroits, d'une croûte d'oxydure et de carbonate de cuivre. Dans les parties fraîchement décapées, sa couleur est le rouge pâle approchant de celle du cuivre. Sa densité est 10,41, son point de fusion est voisin de celui de l'or. Exposé à la flamme du chalumeau sur le charbon, il se recouvre d'une croûte grise par le refroidissement.

L'acide azotique l'attaque aisément, même à froid, en dissolvant le cuivre et l'argent. L'or reste à l'état spongieux, en conservant la forme de l'échantillon soumis à l'essai. Il renferme :

Or	0,3549
Argent	0,1194
Cuivre	0,5235
	0,9978

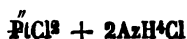
(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 100 (1867).

On ne connaît jusqu'à présent aucun mineral d'or renfermant plus de 4 à 5 millièmes pour 100 de cuivre. On peut donc considérer comme à peu près certain que les 52 pour 100 de cuivre que l'analyse constate dans l'alliage ci-dessus mentionné ont été ajoutés par le fabricant indien, soit pour donner au métal précieux plus de rigidité, soit pour en augmenter le volume.

Sur l'hyposulfite de platine et de sodium,

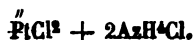
par M. F. SCHOTTLAENDER (1).

L'auteur prépare le chlorure de platine et d'ammonium

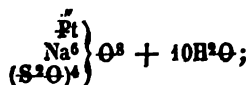


de la manière suivante :

On ajoute à l'acide sulfureux aqueux, chauffé vers 75° centigr., du chloroplatinate d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus; on filtre, on concentre au bain-marie et on fait cristalliser dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique. On obtient de cette manière de beaux prismes rouges brillants du sel



On réduit ces cristaux en poudre et on les fait dissoudre dans une dissolution concentrée d'hyposulfite de soude. Il se produit une coloration jaune; on ajoute 2 à 3 volumes d'alcool absolu, il se sépare un liquide oléagineux, dense, jaune, qui, au bout de quelque temps, se prend en une masse cristalline d'un jaune de soufre. On fait dissoudre ces cristaux dans l'eau, on les précipite de nouveau par de l'alcool absolu. Cette opération étant répétée une troisième fois, on obtient une masse jaunâtre, non cristallisée, dont la composition est exprimée par la formule suivante :



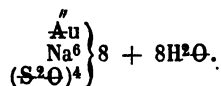
c'est de l'hyposulfite double de platine et de sodium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique altère lentement sa solution à froid; à chaud il se précipite du sulfure de platine et il se dégage de l'acide sulfureux. La soude caustique n'agit ni

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 200. [Nouv. sér., t. LXXV.] Novembre 1866.

à froid ni à chaud. L'hydrogène sulfuré ne précipite ni sa solution neutre ni sa solution chlorhydrique à froid.

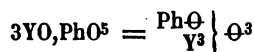
Ce sel correspond à l'hyposulfite double d'or et de sodium



CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la Wisérine, par M. WARTHA (1).

Ce minéral ainsi nommé du nom du minéralogiste suisse, M. Wiser, se trouve au Saint-Gothard et dans le Haut-Valais; il forme des cristaux tétragonaux jaunes, d'une densité égale à 4,643 à 4,85; sa dureté est située entre 5 et 5,5. C'est un phosphate d'yttria qui renferme

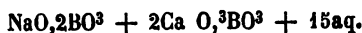


soit 62,49 d'yttria et 37,51 d'acide phosphorique. L'analyse de ce minéral a été faite en le fondant avec du carbonate de soude, reprenant la masse fondue par l'acide acétique, et le résidu par l'acide chlorhydrique bouillant. La solution chlorhydrique filtrée a été traitée par l'acide oxalique pour précipiter l'yttria; cette terre ainsi obtenue, possède les propriétés que lui assignent MM. Bahr et Bunsen. Quant à l'acide phosphorique, il a été dosé par les moyens ordinaires.

Sur la natroborocalcite, par le professeur HOW, de la Nouvelle-Ecosse (2).

M. Howe confirme la formule assignée d'après les analyses de MM. Kraut et Lunge à la natroborocalcite, et qu'il avait déjà adoptée en 1857 (3).

Cette formule est :



(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 88 (1866), n° 18.

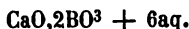
(2) *Chemical New's*, avril 1867, n° 395, p. 192.

(3) *Sillim. Journ.*, sept. 1857.

Elle correspond à la composition :

Soude	7,82
Chaux	14,12
Acide borique	44,02
Eau	34,04
	100,00

Le borate calcique, exempt de soude, constitue la hayesine, dont la formule est :



M. How croit qu'il existe encore un second hydrate du borate double de soude et de chaux, renfermant 59 p. % d'acide borique, auquel il donne le nom de *cryptomorphite*. Ce dernier minéral est trouvé associé et souvent englobé dans du sulfate de soude; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique et se présente sous la forme de cristaux rhombiques, transparents, constituant par leur aggrégation une masse mamelonnée, susceptible de s'altérer en produisant des efflorescences dans lesquelles apparaissent des cristaux à éclat soyeux, qui ne sont autre chose que la natroborocalcite.

M. How en conclut que les deux minéraux, natroborocalcite et cryptomorphite, ou bien se trouvent dans la nature au-dessous du sulfate sodique, qui seul s'effleurit, ou bien sont dérivés, par altération, d'un autre minéral, dans la composition duquel le sulfate de soude entre pour une forte proportion.

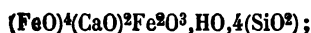
La natroborocalcite se trouve dans la Nouvelle-Ecosse, à Iquique, en masses arrondies engagées dans le gypse. Par contre, on n'a jamais trouvé la hayesine dans le gypse de Windsor (Nouvelle-Ecosse), ainsi que l'avait annoncé par erreur M. Marsh, de Gale College.

Sur la composition de la liévrîte et remarques sur les formules des silicates, par M. STAEDELEH (1).

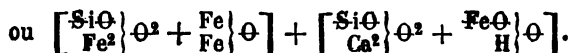
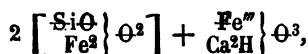
Les analyses de la liévrîte ont été jusqu'à présent trop discordantes pour pouvoir en déduire une conclusion nette sur sa constitution. Les cristaux de liévrîte que l'auteur a eus entre les mains provenaient de l'île d'Elbe; ils étaient en masses prismatiques recouvertes d'une couche d'oxyde de fer. Débarrassés de ces impuretés, les cristaux étaient d'un noir brillant, et d'une densité égale à 4,023. La liévrîte renferme 2,15 à 2,50 p. % d'eau qu'elle ne perd que par une forte calcination dans un courant d'air; la présence de l'eau y avait été jusqu'à présent mécon-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 70 n° 18 (1866).

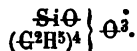
nue. L'analyse y indique en outre 29,20 à 29,46 p. % de silice, 19,56 à 21,45 p. % d'oxyde ferrique, 34,91 à 35,56 p. % d'oxyde ferreux, et 12,90 à 13,69 p. % de chaux, ce qui correspond à la formule brute :



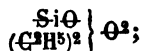
l'eau ne partant qu'à une température très-élevée doit être considérée comme eau basique. Cette composition s'exprime par la formule atomique (1) :



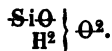
Dans cette dernière formule on voit que pour SiO il y a chaque fois 4 atomes de métal ou 4 éléments monoatomiques. Ce rapport, qui est très-fréquent, correspond à l'éther



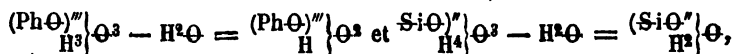
Mais il y a un autre rapport qui existe dans un grand nombre de silicates, c'est celui auquel répond l'éther



à ces silicates appartient la wollastonite et l'hydrate



Il n'existe pas d'hydrate correspondant à l'éther tétréthylque; mais l'auteur pense, avec beaucoup d'autres savants, que cet hydrate constitue l'acide silicique soluble; il appelle ce dernier *acide α-silicique* et l'autre *acide β-silicique*, et ces deux acides ont entre eux les mêmes relations que les acides phosphorique et métaphosphorique :

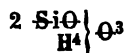


et de même qu'à l'acide phosphorique correspond l'acide pyrophosphorique et l'acide bimétaphosphorique (que l'auteur nomme *acides α-paraphosphorique* et *β-paraphosphorique*), à l'acide silicique correspond une série d'acides polysiliciques. M. Wurtz, ainsi que M. Welt-

(1) Si = 28; O = 16; Fe = 28; Ca = 20; H = 56.

zien, avaient déjà fait ressortir ces analogies. Voici comment l'auteur envisage ces transformations :

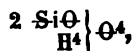
Une molécule double d'acide α -silicique



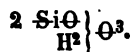
en perdant H^2O devient *acide α -disilicique*



qui à son tour devient *acide β -disilicique*



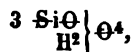
puis *acide γ -disilicique*



On peut envisager de même la formation d'acides α -, β -, γ -, δ -*trisiliciques*, depuis le terme



jusqu'à



d'acides *tétrasiliciques*, *octosiliciques*, etc.; mais l'auteur pense que les silicates naturels ne dépassent pas les combinaisons tétrasiliciques. Dans une série de tableaux, l'auteur rapporte les principaux silicates naturels aux types polysiliciques; il y admet pour les poids atomiques des métaux leurs équivalents. Ainsi il attribue, d'après ses analyses, à la liévrite la formule



Il pense que cette manière de formuler présente plus de simplicité et plus de facilité de comparaison que les formules de M. Wurtz et de M. Weltzien dans lesquelles on emploie les poids atomiques proprement dits. Quant aux sesquioxydes, il les envisage comme les oxydes de radicaux monoatomiques, comme l'avait déjà fait M. Peligot pour le sesquioxyde d'urane; il n'a ainsi dans le remplacement de l'hydrogène des hydrates siliciques que des éléments monoatomiques, métaux ou radicaux tels que le ferryle (FeO), l'aluminyle (AlO), le manganyle (MnO).

Sur les sélénures provenant des mines de Cacheuta,
par M. DOMEYKO (1).

Cacheuta est une localité située dans la province de Mendoza, à 11 lieues au sud-ouest de la capitale de ce nom.

Parmi un grand nombre de minéraux, l'auteur signale : (A) des polysélénures d'argent, de cuivre, de plomb, de fer et de cobalt, qui contiennent 20 à 22 p. $\frac{0}{0}$ d'argent; (B) des polysélénures analogues aux précédents, mais dans lesquels la proportion d'argent diminue à mesure que celle du cuivre augmente; (C) le sélénure de plomb ne contenant ni cuivre ni d'argent.

Toutes ces espèces sont d'un gris de plomb bleuâtre, possèdent une structure grenue; le sélénure de plomb seul a la structure lamelleuse, luisante de la galène. Tous ces sélénures sont tendres (dureté 2,5), se coupent facilement au couteau, à peu près comme la galène et la densité de leurs fragments, qui ne laissent pas dans l'acide azotique de résidu argileux, varie de 6,3 à 6,8 pour les polysélénures argentifères, et de 7,1 à 7,2 pour le sélénure de plomb. Ils sont tous très-fusibles et dégagent au chalumeau l'odeur caractéristique du sélénium. Ils dégagent un peu d'eau dans le tube bouché, et fournissent de l'acide sélénieux dans le tube ouvert des deux bouts.

L'acide azotique attaque et dissout tous ces minéraux; lorsque l'action a lieu à froid, il se sépare d'abord une petite quantité de sélénium rouge qui disparaît ensuite par l'ébullition. L'acide chlorhydrique pur et bouillant attaque aussi ces sélénures avec dégagement d'hydrogène sélénié, mais il est très-difficile d'opérer complètement la décomposition du sélénure de plomb par l'acide chlorhydrique. Ainsi, en opérant sur 3 grammes de sélénure de plomb et en reprenant trois fois les résidus par l'acide pur et bouillant on a trouvé encore 0^{sr},0041 de plomb dans le dernier résidu à l'état de sélénure non décomposé, et il s'est formé seulement 0^{sr},423 de sélénure de cuivre renfermant environ la moitié du sélénium qu'avait contenu le minéral.

L'auteur, après diverses tentatives pour analyser ces sélénures, a donné la préférence à l'emploi du chlore sec. Seulement il est quelquefois très-difficile d'éviter la fusion du minéral pénétré d'oxyde de plomb avant que le sélénium soit entièrement volatilisé. On obtient la totalité du plomb et de l'argent en dissolvant ce minéral dans l'acide azotique, et versant (après avoir précipité l'argent par l'acide chlorhy-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1064 (1866).

drique) d'abord de l'acide sulfurique et ensuite de l'eau alcoolisée. Quant au fer, comme il se dissout dans l'acide, outre le fer appartenant aux sélénures, une proportion notable d'hydrate faisant partie de la gangue, l'auteur ne considère comme combiné avec le sélénium que le fer volatilisé par le chlore. Voici quelques analyses :

	(A)		(B)		(C)
	I.	II.	III.	IV.	V.
Argent	21,0	20,85	9,8	3,73	»
Cuivre	1,8	12,91	10,2	13,80	»
Fer	2,2	3,10	1,2	3,35	0,80
Cobalt	0,7	1,26	2,8	1,97	»
Plomb	43,5	6,80	37,1	21,30	59,80
Sélénium	30,0	22,40	30,8	»	23,60
Carbonate de plomb	»	32,68	6,5	15,25	10,90
Gangue argileuse	»			7,40	3,50
	99,2	100,00	98,4		98,60

L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences qu'il existe dans ces minéraux trois sélénures mélangés : un sélénure analogue à l'eukairite (Ag-Cu)Se, un autre (Fe,Co)Se et le sélénure PbSe.

Sur les minéraux sélénifères et thallifères de Skrikerum,

par M. A. E. NORDENSKIÖLD (1).

— Communiqué par M. Chydenius à la Société. —

La mine depuis longtemps abandonnée de Skrikerum est bien connue des chimistes et des minéralogistes, comme le lieu où l'on a trouvé, pour la première fois, des minéraux contenant du sélénium. En combinaison avec l'argent et le cuivre, ce corps forme deux minéraux, l'eukairite et la berzélianite, si rares qu'il n'en existe d'échantillons que dans quelques collections minéralogiques. Déjà en 1818, Berzélius, dans son célèbre Mémoire « sur un nouveau corps trouvé dans le soufre de Fahlun, » avait publié une analyse de l'eukairite. Mais cette analyse accusant une perte de 3,12 p. 0/0, était bien incomplète, probablement faute de matière. Une analyse postérieure du sélénure de cuivre indiquait un excès de 4 p. 0/0. Ces analyses, insuffisantes pour donner des indications nettes sur la formule des minéraux, sont néanmoins restées les seules pendant le demi-siècle qui s'est écoulé depuis la découverte de Berzélius. Cette circonstance et la richesse du musée de Stockholm en minéraux sélénifères m'ont déterminé à examiner de nouveau ces combinaisons. Dans ce travail j'ai reconnu que le nou-

(1) *Öfversigt af Kongl. Vetenskapsakademiens förhandlingar*, 1866, n° 10.

veau métal, découvert par MM. Crookes et Lamy, le *thallium*, existe en petite quantité dans l'eukaïrite et la berzélianite. Mais en même temps j'ai trouvé dans les collections de Mosander quelques échantillons d'un minéral qui contient jusqu'à 19 p. % de *thallium*. Il est assez étonnant que la présence de ce corps ait échappé au coup d'œil si sûr de Mosander et de Berzélius; mais ces chimistes ont probablement attribué au cuivre la magnifique couleur verte qui colore la flamme, lorsqu'on chauffe la berzélianite.

Les descriptions qu'on trouve de l'eukaïrite et de la berzélianite dans nos traités ordinaires de minéralogie sont assez incomplètes et c'est pourquoi j'ai cru nécessaire de mieux caractériser ces minéraux en communiquant les nouvelles analyses que j'ai faites.

1. *Eukaïrite*. — L'eukaïrite se présente sous la forme de petits grains, non transparents, d'un éclat métallique et d'une couleur d'un blanc d'argent ou d'un gris de plomb. Ces grains sont disséminés dans du spath calcaire ou dans une matière noire serpentineuse, mais on les trouve aussi réunis en petites masses. Les échantillons anciens sont couverts d'une couche noire qui, sans doute, n'est autre que du sulfure d'argent. On ne trouve pas de cristaux bien définis, mais quelquefois on voit des surfaces octaédriques ou cubiques qui indiquent que le minéral appartient probablement au système cubique. La dureté est à peu près 2,5, mais il est très-difficile de la déterminer exactement à cause de la grande ténacité du minéral. La densité est 7,48 à 7,51.

Au feu du chalumeau, l'eukaïrite fond très-facilement en formant une boule noire éclatante qui, chauffée avec les fondants, donne les réactions de l'argent et du cuivre. La flamme est quelquefois frangée de vert, ce qui vient de traces de *thallium*.

L'eukaïrite a été étudiée pour la première fois par Berzélius, mais son analyse indique une assez grande perte qui, sans doute, porte seulement sur la proportion de sélénium du minéral. L'échantillon, analysé par Berzélius, contenait aussi à peu près 9 p. % de matières étrangères, quantité que j'ai retranchée pour faciliter la comparaison entre cette analyse et les nouvelles (II et III) faites par moi. Celles-ci correspondent aussi très-bien à l'ancienne, sauf pour la quantité de sélénium.

Les analyses ont été exécutées sur des échantillons disséminés dans du spath calcaire pur et blanc, qui a été dissous dans l'acide chlorhydrique, procédé par lequel on peut facilement obtenir le minéral pur et débarrassé du spath, de la serpentine et de la berzélianite.

Berzélius a dissous la substance dans l'acide azotique et précipité

l'argent par une solution chaude de chlorure de sodium. Ensuite, ayant précipité ensemble le cuivre et le sélénium par l'hydrogène sulfuré, il les a redissous dans l'acide chlorhydrique, et cet acide ayant été chassé par l'acide azotique, il a précipité le sélénium par le sulfite d'ammoniaque et le cuivre par du carbonate de potasse.

Dans mes analyses la même méthode a été suivie, avec cette différence que l'acide chlorhydrique a été employé pour précipiter l'argent et que le cuivre a été séparé par un excès de potasse caustique bouillante avant de précipiter le sélénium par le sulfite de soude.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Cuivre	25,30	24,86	23,83
Argent	42,73	42,57	44,21
Thallium	"	trace	trace
Fer	"	0,35	0,36
Sélénium	31,97 (1)	32,22 (1)	32,01 (2)
	100,00	100,00	100,40

Ces analyses s'accordent très-bien entre elles et conduisent à la formule $(\text{Cu} + \text{Ag}) \text{Se}$, déjà admise par Berzélius et qui donne :

Cuivre	24,88
Argent	43,15
Sélénium	31,97
	100,00

Jusqu'ici l'enkaïrite n'a été trouvée qu'à Skrikerum, et elle y est si rare que les muséums de Stockholm et d'Upsal sont probablement les seuls qui en contiennent des quantités un peu notables.

II. *Berzélianite*. — Le minéral ne se trouve aussi qu'à Skrikerum dans du spath calcaire cristallin à grandes lames, où elle forme une poudre noire ou noir bleu, qui reste inattaquée quand on dissout le calcaire dans l'acide chlorhydrique. Quelquefois on trouve aussi le minéral sous forme d'écailles ou de feuilles dendritiques. Mais ni la poudre ni les feuilles ne montrent une structure cristalline, même lorsqu'on regarde au microscope une plaque mince polie de spath calcaire coloré par la berzélianite. Quand on a des échantillons riches, on remarque que le minéral possède un éclat métallique et montre

(1) Pertes dans les analyses. Par dosage direct on a obtenu dans l'analyse I seulement 28,54 p. % de sélénium, et dans l'analyse II 27,99 p. %, etc. La perte vient évidemment de ce que tout l'acide sélénique n'a pas été réduit en acide sélénieux.

(2) Obtenu directement par la réduction complète de l'acide sélénique en acide sélénieux.

une couleur d'argent sur les cassures fraîches. Les morceaux restés longtemps à l'air sont toujours altérés à la surface.

Le spath dans lequel la berzélianite se trouve mécaniquement mélangée est du carbonate de chaux presque pur, et ne contient ni sélénium, ni cuivre, ni thallium. Un morceau assez foncé de ce spath, après avoir été traité par l'acide chlorhydrique, a donné 3 pour cent de poudre de berzélianite presque pure.

Le poids spécifique de cette poudre est 6,71 ; sa dureté est bien faible, à en juger par la manière dont elle se comporte lorsqu'on la broie.

La berzélianite est très-fusible au feu du chalumeau et la flamme se colore en vert par suite de la présence du thallium.

Dans plusieurs traités de minéralogie, on indique une analyse de la berzélianite, d'après laquelle ce minéral contiendrait 64 de cuivre et 40 de sélénium. Mais on ne peut retrouver ces chiffres à l'endroit cité par Rammelsberg, Dufrenoy, etc. (1).

Il est probable que jusqu'ici aucune analyse complète n'a été faite de ce minéral.

J'ai aussi analysé de la berzélianite provenant de deux échantillons différents en employant la méthode indiquée plus haut à propos de l'analyse de l'eukaïrite.

Ces analyses ont donné :

	I.	II.
Cuivre	53,14	52,15
Argent	4,73	8,50
Fer	0,54	0,35
Thallium	0,38	trace
Sélénium	39,85	38,74
	98,64	99,74

Les rapports indiqués par ces analyses s'accordent avec la formule (Cu,Ag)Se, qui exige :

Cuivre	55,68
Argent	6,99
Sélénium	37,33

La quantité d'argent, au reste assez variable, vient évidemment d'un peu d'eukaïrite mêlée à la matière analysée.

L'accord entre les chiffres trouvés et les chiffres calculés n'est pas tout à fait parfait ; cela vient probablement d'une petite quantité de

(1) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, t. vi, p. 42.

CuSe. La proportion de thallium trouvé est aussi probablement un peu trop faible.

La berzélianite se trouve à Skrikerum plus abondamment que l'eukaïrite.

III. *Crookesite*. On avait cru pendant longtemps que la mine de Skrikerum était tout à fait épuisée des minéraux qui l'avaient caractérisée, lorsqu'en 1853, feu M. le professeur Mosander a réussi à en faire une récolte assez riche. Mais faute de recherches suffisantes, il a pris tous les échantillons trouvés pour du sélénure de cuivre ou berzélianite.

Treize ans après, j'ai examiné de plus près ce « sélénure de cuivre en masse, » comme le nommait Mosander, et j'ai trouvé qu'on pouvait y distinguer deux espèces de minéraux différentes : 1° l'eukaïrite vraie, et 2° une espèce nouvelle qui est une combinaison de sélénium, de cuivre et de thallium, et que j'ai nommé *Crookesite*, du nom de celui qui a le premier observé le nouveau métal.

Ce minéral est pour le thallium ce que l'eukaïrite a été pour le sélénium (1).

La crookesite forme de petites masses cohérentes non transparentes, d'un éclat métallique, d'une couleur gris de plomb et assez compactes pour qu'on puisse les séparer facilement des grains d'eukaïrite et de la poudre de berzélianite. Je n'ai pu observer aucune trace de cristallisation du minéral. Par sa ténacité, il se rapproche de la chalkosine dont il a aussi la dureté. Le poids spécifique de quelques morceaux un peu plus gros a été trouvé = 6,90.

Au feu du chalumeau, la crookesite fond très-facilement en un émail vert noir éclatant; la flamme est fortement colorée en vert. Le minéral est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais l'acide azotique le dissout complètement et sans difficulté.

Les analyses ont rencontré bien des difficultés venant pour la plupart de l'insuffisance des connaissances que l'on possède sur les propriétés du thallium au point de vue analytique. Ainsi le thallium est précipité par l'hydrogène sulfuré quand il se trouve avec le cuivre; il est difficile aussi de séparer parfaitement le protoxyde de thallium de l'oxyde de cuivre par la potasse caustique; sans de grandes précautions, on peut éprouver une perte, parce que le thallium qui accompagne l'oxyde de cuivre, se volatilise lorsqu'on chauffe ce dernier. Pour éviter cet inconvénient, j'ai commencé par précipiter la plus grande

(1) L'eukaïrite a été ainsi nommée par Berzélius parce qu'elle était le premier minéral où l'on a trouvé le sélénium comme partie constituante.

partie du thallium avec l'argent par l'acide chlorhydrique. Si l'on opère avec précaution, en employant des solutions concentrées et en lavant avec de l'eau froide, etc., etc., on peut ainsi séparer la plus grande partie du thallium; mais on en trouve toujours un peu dans le liquide provenant de la filtration du précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré et avec l'oxyde de cuivre précipité par de la potasse caustique. Avant de peser le thallium, on l'a converti en iodure de thallium.

Au reste, la méthode suivie dans l'analyse I a été celle déjà indiquée pour l'analyse de l'eukaïrite et de la berzélianite. Dans l'analyse II, le thallium a été séparé des autres matières par le fer métallique qui n'a précipité qu'une trace de thallium.

Dans l'analyse III, le minéral a été décomposé par le chlore.

Voici les résultats obtenus :

		II.	III.
Cuivre	46,11	46,55	44,21
Argent	1,44	5,04	5,09
Thallium	18,55	16,27	16,89
Fer	0,63	0,36	1,28
Sélénium	33,27 (1)	30,86 (2)	32,10 (2)
	100,00	99,08	99,57

Ces analyses conduisent à la formule (Cu,Tl,Ag)Se, laquelle exige :

Cuivre	45,76
Thallium	17,25
Argent	3,71
Sélénium	33,28
	100,00

Ici aussi la quantité variable d'argent vient d'une trace d'eukaïrite. On n'a trouvé jusqu'ici que quelques échantillons de crookesite conservés dans la collection minéralogique du muséum de Stockholm. Mais on peut espérer en rencontrer encore en faisant des recherches dans les haldes de la mine de Skrikerum.

(1) Se, par différence. Perte dans l'analyse.

(2) Dosé directement.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la présence prétendue de l'iode dans l'air et dans différents aliments, par M. STAEBELER (1).

L'auteur a repris la question de la présence de l'iode dans l'atmosphère et dans un grand nombre de matières employées dans l'alimentation; après un historique de la question, il explique la méthode qu'il a suivie. Lorsqu'on calcine les matières organiques azotées et sulfurées avec des alcalis, il se forme des traces de sulfocyanures qui, en présence du chlore ou des vapeurs nitreuses, donnent lieu à une coloration qui peut très-bien être confondue avec celle que donne l'iode avec l'amidon, et cette cause d'erreur a dû souvent, d'après l'auteur, faire croire à la présence de l'iode. On évite cette cause d'erreur en opérant le déplacement de l'iode par le perchlorure de fer, déplacement qui a lieu suivant l'équation



Pour cela on traite la substance que l'on analyse, après l'avoir incinérée, par de l'acide chlorhydrique; on y ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique, dans un tube d'essai que l'on recouvre d'un papier amidonné; en chauffant, l'iode se dégage et colore le papier; cette réaction peut déceler la présence de 8/1000 de milligramme d'iode.

Pour rechercher l'iode dans l'air, on a fait passer l'air dans une lessive de soude que l'on a ensuite évaporée à sec, après neutralisation par l'acide carbonique; le résidu cède alors à l'alcool l'iodure et l'iodate de sodium.

Pour les matières organiques, on les charbonne après les avoir imprégnées de soude, en évitant de produire une température trop élevée qui pourrait volatiliser un peu d'iodure de sodium.

L'auteur, en opérant une première fois sur 4,000 litres, une autre fois sur 10,800 litres d'air, n'y a pas trouvé d'iode, pas plus que dans 50 litres d'eau de source et dans 6^{lit}, 36 et 50 litres d'eau du lac de Zurich. Les plantes croissant dans ce lac en sont également exemptes.

L'auteur n'a pas non plus trouvé d'iode dans le pain, dans le lait et dans les œufs; ces derniers lui ont cependant donné une fois des traces d'iode. Ce corps, par contre, s'est toujours rencontré dans les huiles de

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 183 (1866), n° 20.

foie de morue et dans les éponges; l'auteur pense que dans ces dernières l'iode se trouve comme principe constituant.

L'auteur termine par des recherches sur l'assimilation de l'iode par les animaux; le lait, l'urine, les œufs, la sueur de ces animaux renferment de l'iode peu après l'administration de l'iodure de potassium, mais bientôt sa présence cesse de se manifester: l'iode traverse donc très-vite l'économie. Dans les œufs, l'iode ne se rencontrait jamais dans le blanc, mais toujours dans le jaune.

Séparation de l'acide azotique et de l'acide sulfurique au moyen du charbon de bois, par M. WILLIAM SKEY (1).

M. Skey a trouvé que de l'acide sulfurique étendu peut être facilement débarrassé des petites quantités d'acide azotique qu'il peut contenir, en l'agitant avec du charbon de bois récemment calciné et ensuite pulvérisé et filtrant.

L'acide sulfurique ainsi traité ne donne plus la coloration rose caractéristique avec le sulfate ferreux, alors qu'il la présentait auparavant d'une manière très-sensible.

Si, au contraire, il s'agit d'acide sulfurique nitreux concentré, le charbon de bois est incapable, même après un contact prolongé, d'enlever le composé nitreux.

Séparation du cuivre et du palladium, par M. WOEHLEB (2).

Pour séparer quantitativement ces deux métaux on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure blanc. On sature par un courant d'acide sulfureux la dissolution de chlorure de palladium renfermant du cuivre et on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure blanc. La précipitation du palladium par le cyanure de mercure n'est pas complète.

Méthode pour constater la présence de l'alcali libre dans les savons et dans les sels à réaction alcaline (3).

M. Stosz avait déjà recommandé pour les savons, l'emploi du calomel, qui broyé avec une solution aqueuse et assez concentrée de savon, donne lieu à une coloration noire lorsqu'il y a de l'alcali en

(1) *Chemical News*, nov. 1866, n° 362, p. 217.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 57. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

(3) *Polytechnisches Centralblatt*, p. 1523. 1866.

excès; cette coloration est due à la mise en liberté de l'oxyde mercurieux noir.

On peut encore employer, d'après M. Stein, le sublimé corrosif, qui donne, avec les savons neutres, un précipité blanc, tandis que ce précipité est rougeâtre lorsque le savon est à excès d'alcali. Il suffit d'humecter une section fraîche du savon avec la solution de sublimé. Le même réactif est applicable à l'examen des acétates et en général de tous les sels qui forment avec le sublimé un précipité blanc.

Cependant ce réactif n'est pas assez sensible lorsqu'il s'agit d'examiner les savons résineux, employés en si grande quantité dans la fabrication du papier.

M. Naschold a constaté que, dans tous ces cas, le réactif le plus sensible est l'azotate mercurieux neutre, employé à froid, puisque dans le cas d'un savon résineux, le résinate mercurieux est altérable par la chaleur.

Il paraît cependant que la présence d'un assez grand excès de chlorure alcalin empêche jusqu'à un certain point l'apparition de la coloration noire, et rend l'essai par l'azotate mercurieux un peu incertain.

E. K.

Moyen d'estimer la proportion d'éther nitreux contenu dans l'esprit de nitre, par M. John T. MILLER (1).

M. Miller dissout 12^{gr},960 de cuivre en feuilles minces dans l'acide nitrique étendu, évapore presque à sec à une douce chaleur, ajoute 120 à 150 grammes d'eau, verse de la potasse et de la soude jusqu'à ce que la liqueur se trouble légèrement, dissout 3^{gr},888 d'acétate de soude cristallisé, verse assez d'eau pour compléter 284 centimètres cubes, et filtre après quelques heures de repos. La liqueur ainsi obtenue possède une couleur bleue que l'addition d'une certaine quantité de nitrite d'éthyle fait passer au vert. Quand la proportion de l'éther est insuffisante, la teinte obtenue est d'un bleu tirant plus ou moins sur le vert.

Pour faire servir cette liqueur à l'essai de l'esprit de nitre, on prend deux flacons de verre blanc munis de leurs bouchons, dans chacun desquels on introduit 14^{cc},2 de liqueur d'essai. Dans l'une de ces deux portions de liqueur on ajoute peu à peu, à l'aide d'une burette, l'esprit de nitre à examiner, en laissant environ une minute d'intervalle entre chaque addition, jusqu'à ce que le mélange prenne une

(1) *Pharmaceutical Journal*, t. VIII, p. 57.

couleur d'un vert bleuâtre; on ferme alors la bouteille, et on note la quantité d'esprit de nitre employé. On répète la même opération avec le second flacon et de l'esprit de nitre normal (1), en s'arrêtant au moment où la deuxième liqueur a pris la teinte de la première. En comparant les quantités de chaque esprit de nitre nécessaires pour arriver à ce même résultat, on peut facilement calculer la richesse du premier.

On doit observer les précautions suivantes : 1° Si l'esprit de nitre examiné brunit la solution d'iodure de potassium, il faut l'agiter avec de la magnésie et filtrer. En ne le faisant pas, on obtiendrait un chiffre trop élevé ; 2° si l'esprit de nitre examiné diffère considérablement de l'esprit de nitre normal, le résultat sera plutôt trop bas. Cette petite erreur peut être évitée en diluant convenablement la solution la plus forte avec de l'alcool rectifié ; 3° la solution normale doit avoir quelques jours au plus de préparation.

Il serait difficile de décider jusqu'à quel point le procédé de dosage du nitrite d'éthyle proposé par M. Miller peut donner des résultats dignes de confiance. Cependant, les procédés d'analyse applicables aux médicaments ne sont pas assez nombreux pour qu'on soit dispensé d'enregistrer la plupart de ceux qui sont proposés. Ils peuvent être utiles à l'occasion, à la condition qu'on se placera dans des conditions bien déterminées, et surtout qu'on choisira convenablement des termes de comparaison.

A. V.

Dosage de l'essence de mirbane (nitrobenzine) dans l'essence d'amandes amères, par M. R. WAGNER.

L'essence d'amandes amères est très-souvent falsifiée (même jusqu'à la quantité énorme de 60 p. $\frac{0}{10}$) avec l'essence de mirbane, qui est généralement un mélange de nitrobenzol et de nitrotoluol. On ne manque pas de méthodes proposées pour reconnaître cette falsification. M. R. Wagner a expérimenté la méthode de M. Maisch, qui consiste dans la manière dont se comportent les différentes huiles essentielles en présence de l'iode, du brome ou des teintures de ces corps, ainsi que la méthode de M. Dragendorff, qui repose sur l'action du sodium en présence de l'alcool, réaction qui donne naissance à une matière noire brunâtre lorsqu'il y a de la nitrobenzine en présence. L'auteur de cette note s'est assuré que ces diverses méthodes ne présentent pas le degré d'exactitude désirable.

(1) Préparé en faisant un mélange de 5 volumes d'éther nitreux, obtenu par le procédé de M. de Liebig, et de 95,5 volumes d'alcool rectifié.

On obtient de meilleurs résultats en employant la réaction réductrice de M. Zinin, laquelle n'altère pas l'hydrure de benzoïle pur, tandis qu'elle transforme l'essence de mirbane en un mélange d'aniline et de toluidine, qu'il est ensuite facile de convertir en rosaniline et de reconnaître à sa coloration intense. Ce procédé, excellent sous le rapport qualitatif, ne permet pas facilement un dosage quantitatif.

Par contre la réaction de M. Bertagnini, que M. Duflos et d'autres chimistes ont déjà employée pour l'examen de l'essence d'amandes amères, offre un moyen pratique et exact pour déterminer la proportion d'essence de mirbane contenue dans une essence d'amandes amères.

La réaction de Bertagnini (fondée en principe sur les recherches de M. Redtenbacher (1) sur le bisulfite d'ammonialdéhyde isomère avec la taurine, et sur les expériences de MM. Tilley (2) et R. Wagner (3), sur les combinaisons homologues des hydrures d'œnanthyle et de capryle avec le bisulfite ammoniacal) se base sur la facile solubilité de l'hydrure de benzoïle dans une solution aqueuse de bisulfite sodique, dans laquelle l'essence de mirbane est insoluble. La combinaison renfermée dans la solution peut cristalliser lorsque la solution de bisulfite sodique est assez concentrée et la composition de la masse cristalline est représentée par la formule :



En traitant ce corps par une solution chaude de carbonate sodique, tout l'hydrure de benzoïle peut être éliminé de la combinaison.

L'essence d'amandes amères non falsifiée (renfermant encore l'acide cyanhydrique) présente une pesanteur spécifique de 1,040 à 1,044. L'essence de mirbane ou le nitrobenzol provenant des fabriques d'aniline et qui ne se prête plus à la préparation des couleurs dérivées du goudron, possède une densité de 1,180 à 1,201 (24° à 25° Baumé).

Des essais qualitatifs ayant préalablement démontré que l'essence d'amandes amères contient de l'essence de mirbane, on dose cette dernière de la manière suivante :

5 centimètres cubes de l'essence à analyser sont pesés avec soin.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 87.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XLV, p. 306.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LII, p. 48.

S'ils ne consistaient qu'en essence d'amandes amères pure, ils pèseraient (à 12°,5 centigrades) 5^{gr},205 à 5^{gr},220; si au contraire ils ne consistaient qu'en essence de mirbane, leur poids serait de 5^{gr},0 à 6 grammes. Le poids des 5 centimètres cubes permet déjà d'en déduire approximativement le rapport des deux essences. En effet :

5 centimètres cubes d'essence pure (100 p. %) pèsent 5^{gr},20.

5 centimètres cubes d'un mélange de 75 hydrure de benzoïle et 25 essence de mirbane pèseraient 5^{gr},39.

5 centimètres cubes d'un mélange de 50 hydrure et 50 essence de mirbane pèseraient 5^{gr},57.

5 centimètres cubes d'un mélange de 25 hydrure et 75 essence de mirbane pèseraient 5^{gr},76.

5 centimètres cubes d'essence de mirbane (100 p. %) pèsent 5^{gr},9 à 6 grammes.

On introduit les 5 centimètres cubes d'essence pesés dans une fiole et l'on y ajoute 35 à 40 centimètres cubes de solution de bisulfite sodique ayant une densité d'au moins 1,225 (28° Baumé); on agite fortement, on ajoute assez d'eau pour faire 50 centimètres cubes, et l'on verse le tout, après avoir agité, dans une burette graduée, où l'on abandonne le liquide, jusqu'à ce que l'essence de mirbane se soit séparée, à la surface de la solution plus dense, à l'état d'une couche huileuse dont on détermine le volume.

Si l'on détermine le volume de l'essence de mirbane avec une pipette graduée en dixièmes de centimètres cubes, on peut évaluer la falsification à 1 ou 2 centièmes près. Pour diminuer la consistance de l'huile et faciliter le rassemblement des gouttelettes en une couche huileuse, il peut être utile d'ajouter exactement 5 centimètres cubes de benzine ou d'huile de schiste légère dont on tient ensuite compte.

5 centimètres cubes d'un mélange des deux essences ont fourni, d'après cette méthode, 24,25 dixièmes de centimètres cubes d'essence de mirbane.

5 centimètres cubes d'une soi-disant essence d'amandes amères commerciale (destinée à la parfumerie et offerte à très-bas prix) ont fourni 29,2 dixièmes de centimètres cubes d'essence de mirbane, c'est-à-dire près de 60 p. % de falsification. E. K.

Méthode hydrostatique pour déterminer la paraffine dans la cire des abeilles, par M. B. WAGNER, de Würzburg.

Depuis l'extension prise par l'industrie de la paraffine, il arrive fréquemment que cette substance est employée pour falsifier la cire.

M. Landolt avait proposé l'emploi de l'acide sulfurique fumant, qui carbonise la cire sans attaquer la paraffine, pour le dosage de cette dernière; mais les recherches de MM. Dullo et Reutenlohner ont montré que la méthode de M. Landolt n'est applicable que dans des cas assez rares, puisque beaucoup d'espèces de paraffines, surtout celles désignées sous le nom de beurre de paraffine, sont aussi facilement attaquables que la cire par l'acide sulfurique.

D'après M. Wagner, la méthode récemment proposée par M. Liès Bodard (1), qui repose sur l'emploi de l'alcool amylique, conjointement avec l'acide sulfurique, pour déterminer l'hydrocarbure,



contenu dans la cire, est non-seulement trop compliquée, mais encore basée sur des données trop incertaines.

M. Payen a conseillé dans ces derniers temps d'avoir égard au point de fusion; mais ce procédé, très-pratique lorsqu'il s'agit simplement de déterminer si une cire est pure, n'est guère applicable à la recherche de la paraffine, puisque celle-ci, suivant sa provenance ou son mode de préparation, peut présenter des points de fusion très-différents.

Il vaut beaucoup mieux déterminer la densité de la cire suspectée d'adulération, puisque d'un côté les différentes cires normales présentent une pesanteur spécifique presque identique et que les diverses paraffines de sources variées n'offrent guère de grandes différences de densité; et qu'enfin les densités de la cire et de la paraffine présentent un écart assez considérable.

M. R. Wagner a commencé par déterminer les poids spécifiques de la cire et de diverses paraffines.

Il a obtenu les résultats suivants :

Densité de la cire jaune : 0,968 — 0,965; de la cire blanche : 0,969 — 0,966.

Densité de la paraffine d'un lignite de Saxe, variété dure, 0,875; variété molle, 0,871.

Paraffine de Boghead, 0,873; de pétrole (Belmontine), 0,873; du goudron de Rangoon, 0,869 — 0,870; paraffine des schistes du Rhin (de P. Wagenmann), 0,877 — 0,876 — 0,853; paraffine du goudron de hêtre (de M. Reichenbach), 0,874.

M. Wagner s'assura ensuite qu'en faisant des mélanges de cire et de

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 749 (1846).

paraffine, la densité du mélange correspondait à la proportion des substances employées, comme le montre le tableau suivant :

SUR 100 PARTIES		DENSITÉ DU MÉLANGE	
Cire.	Paraffine.	Trouvée.	Calculée.
0	100	0.871	"
25	75	0.893	0.895
50	50	0.920	0.925
75	25	0.942	0.945
80	20	0.948	0.949
100	0	0.969	"

La cire pure (exempte de paraffine) doit tomber au fond d'un alcool d'une densité de 0,964, composé de 33 volumes d'alcool absolu et 67 volumes d'eau, et correspondant à 45,8° Baumé. Si elle surnage, on peut soupçonner une falsification avec de la paraffine.

On ne peut se servir de cette méthode pour déterminer la paraffine dans l'acide stéarique, parce que la masse stéarique, suivant qu'elle a été préparée par la saponification calcaire ou par la saponification sulfurique et la distillation, présente des densités très-variables. Tandis que la première présentait des densités variant de 0,954 à 0,962, la seconde n'indiquait qu'une pesanteur spécifique de 0,892. La densité moins grande de l'acide stéarique préparé par la saponification sulfurique et la distillation, provient sans doute de ce que ce traitement des graisses donne naissance à des hydrocarbures neutres et solides, ayant de l'analogie avec la paraffine. MM. Bolley et Borgmann avaient déjà attiré l'attention sur ce fait intéressant.

Si l'on veut constater la présence de l'acide stéarique dans la paraffine, on n'a qu'à faire usage d'une solution alcoolique d'acétate de plomb. En la versant dans une solution alcoolique bouillante de paraffine, il ne se manifeste ni trouble ni précipité, tandis qu'en présence d'acide stéarique il se forme tout de suite un trouble et un précipité floconneux de stéarate plombique.

E. K.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'oxydation graduelle de quelques composés organiques par l'acide chromique, par H. XIROUET et CHAPMAN (1).

Les auteurs ont fait digérer un certain nombre de composés organiques avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse en solution étendue, le tout placé dans des tubes scellés et chauffés au bain-marie.

L'alcool fournit d'abord de l'éther acétique, puis de l'acide acétique :



L'alcool amylique donne de l'acide valérique; dans les deux cas il n'y a pas dégagement d'acide carbonique :



Les éthers composés présentent des résultats semblables; ainsi l'acétate d'éthyle est converti entièrement en acide acétique, tandis que l'acétate d'amyle se transforme en un mélange d'acides acétique et valérique.

Aucune action ultérieure n'a été remarquée, même en traitant les produits une seconde fois par la solution chromique, à moins de chauffer davantage, ce qui déterminait alors un dégagement d'acide carbonique plus ou moins abondant.

L'éther azotique se convertit en acides azotique et acétique, et l'iode d'éthyle donne de l'acide acétique et de l'iode :



L'iode d'isopropyle, préparé au moyen de la glycérine et dont la constitution peut être représentée par $(CH^3)_2CH^2I$, fournit des acides carbonique et acétique, de l'eau et de l'iode :

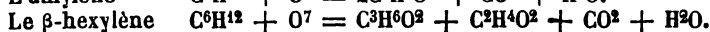
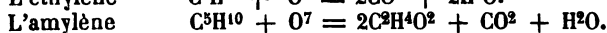


Les bases ammoniques donnent naissance dans les mêmes circonstances à un sel ammoniacal et aux acides organiques correspondant aux radicaux qu'elles renferment.

(1) *Chemical News*, nov. 1866, n° 362, p. 222.

(2) C=12; O=16; H=1.

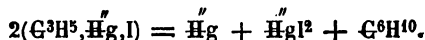
Les carbures suivants, éthylène, amylène et β -hexylène, ont fourni les résultats ci-après :



En faisant usage d'une solution plus concentrée d'acide chromique, à 130° C., on observe que l'acide extrait de la racine de valériane se comporte d'une manière différente de l'acide valérique, obtenu par oxydation de l'alcool amylique; en effet, le premier se convertit en un mélange d'acides carbonique et butyrique. De même, on remarque des différences en opérant sur des huiles de marcs de raisin ou de pommes de terre, qui paraissent renfermer deux alcools amyliques isomères, se distinguant par la facilité beaucoup plus grande avec laquelle l'un d'eux est oxydé et la proportion plus considérable d'acide carbonique qu'il dégage dans un temps donné.

Préparation du diallyle, par M. E. LINNEMANN (1).

En soumettant à la distillation sèche de l'iodure de mercurallyle, il se forme du diallyle en vertu de l'équation suivante :



L'iodure d'allyle brut est agité avec du mercure; le composé mercuriel est desséché entre des doubles de papier joseph. On a soin d'agiter préalablement le mercure avec un peu d'iode pour déterminer la formation d'un peu d'iodure; dans ce cas le mercure se combine à l'iodure d'allyle, avec dégagement de chaleur, en donnant une masse presque compacte. Le diallyle est facilement purifié au moyen de distillations répétées sur du sodium.

Sur l'action de l'acide azotique fumant sur les dérivés chlorés de la benzine, par M. H. VÖHL (2).

Suivant M. Lesimple (3), on obtient, en traitant la benzine trichlorée $C^{12}H^2Cl^3$ par l'acide azotique fumant bouillant, de la trichloronitrobenzine $C^{12}H^3(AzO^4)Cl^3$. M. Jungfleisch (4) annonce également avoir obtenu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 180. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 371 (1866).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 161 (1866).

(4) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 635 (1866).

des produits à la fois nitrés et chlorés au moyen des benzines chlorées. L'auteur a repris ces recherches et a trouvé qu'il se formait, en effet, de la trichloronitrobenzine. On opère de la manière suivante. On emploie un grand excès d'acide azotique pour dissoudre la benzine trichlorée; au commencement il se dégage des vapeurs nitreuses, plus tard aussi du chlore. Au bout de quelque temps, il se dépose, par le refroidissement, une substance huileuse lourde, qui se prend rapidement en une masse cristalline; si on ajoute de l'eau, il s'élimine une plus grande quantité de ce corps. On lave à l'eau, on exprime entre des doubles de papier joseph et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Il se forme des aiguilles jaunâtres, groupées concentriquement, de trichloronitrobenzine; elles sont fusibles au-dessous de 100°C. Elles se décomposent lorsqu'on les chauffe brusquement sur une lame de platine; sont solubles dans l'éther, l'alcool et l'acide azotique bouillants, et insolubles dans l'eau. Cette combinaison est volatile sans décomposition, la vapeur en est très-irritante.

L'acide azotique fumant agit aussi sur la trichloronitrobenzine; il se forme de la binitrobenzine et en même temps une assez grande quantité d'une matière huileuse à la fois nitrée et chlorée. Cette dernière est jaune clair, plus dense que l'eau et a une odeur âcre particulière.

L'acide azotique fumant attaque aussi l'hexachlorure de benzine $C_6H_2Cl_6$; on obtient ainsi une matière cristallisée en belles aiguilles brillantes.

L'auteur soumet à un examen approfondi plusieurs points du travail de M. Lesimple, et critique notamment les analyses et les calculs auxquels elles ont donné lieu; nous signalons simplement cette circonstance sans entrer dans plus de détails.

**Sur l'oxydation du cuminol et du cymène, par MM. BULIGINSKY
et EULENMEYER (1).**

Les différentes recherches exécutées sur l'oxydation de l'essence de cumin n'ayant pas conduit aux mêmes résultats, les auteurs ont repris la question et sont arrivés aux conclusions suivantes :

Le cuminol traité par un mélange oxydant de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, donne lieu à un dégagement abondant d'acide carbonique et fournit une poudre farineuse.

On la lave à l'eau, on la dissout dans l'ammoniaque chaude, on la

(1) *Amalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 137. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

fait bouillir et on filtre; avec l'acide chlorhydrique en excès on obtient un précipité blanc qui est lavé avec de l'eau, bouilli et lavé à l'alcool. La partie insoluble présente la composition d'un mélange d'acides téréphtalique et insolinique ou d'acides téréphtalique et cuminique. Il n'a pas été possible de séparer ces deux acides. La partie soluble dans l'alcool, évaporée à siccité et soumise à la distillation avec de l'eau, fournit de l'acide cuminique volatil et de l'acide insolinique fixe. La recherche de l'acide acétique dans le liquide d'oxydation a donné un résultat négatif.

Le cymène soumis à l'action de l'acide chromique s'oxyde moins facilement et donne une matière pulvérulente qui, purifiée comme le produit d'oxydation du cuminol, présente la composition suivante :

La partie insoluble dans l'alcool est de l'acide téréphtalique, la partie soluble fournit un peu d'acide cuminique volatil provenant du cuminol non séparé du cymène et de l'acide téréphtalique fixe. La liqueur d'oxydation renferme une quantité notable d'acide acétique.

Action de l'acide azotique sur le cuminol. — Le cuminol traité par l'acide azotique de densité 1,2 — 1,3 et 1,4 s'oxyde facilement, surtout avec l'acide d'une densité de 1,4. A la température du bain-marie il se produit une quantité notable d'acide peu soluble dans l'alcool; mais il se forme toujours en même temps des acides cuminique et nitrocuminique. Parmi les acides formés on n'a jamais constaté la présence de l'acide oxalique.

Action de l'acide azotique sur le cymène. — Lorsqu'on fait bouillir pendant 24 heures du cymène avec de l'acide azotique d'une densité de 1,1, il ne se forme pas de nitrocymène en quantité notable, et l'acide qu'on obtient est entièrement soluble dans l'eau bouillante. Parmi les acides plus riches en carbone, il se forme probablement des acides tolylique et nitrotolylique. Les auteurs se sont assurés de la production d'acide oxalique et de l'absence de l'acide téréphtalique.

Réaction du cyanure de potassium sur la dinitronaphtaline,
par M. MULHAEUSER (1).

MM. Pfaunder et Oppenheim, dans leurs recherches concernant l'action du cyanure de potassium sur l'acide dinitrophénylique, ayant également fait réagir ce sel sur la dinitrobenzine et sur la dinitronaphtaline, avaient observé dans ce dernier cas la formation d'une matière colorante verte, très-altérable et fugace. M. Mulhaeuser a

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. ix, p. 728.

repris ce sujet dans l'espoir d'obtenir une matière colorante utilisable.

En dissolvant 3 parties de binitronaphtaline dans 38 parties d'alcool et ajoutant une solution de 6 parties de cyanure de potassium du commerce dans 57 parties d'eau, on observe une coloration rouge qui, même à froid, vire bientôt au rouge brun. On porte le tout à l'ébullition; il se dégage de l'ammoniaque et la nuance vire successivement au brun, au brun verdâtre, et finalement au vert bleuâtre assez pur. Cette nuance s'étant produite, on enlève du feu, on laisse reposer quelques minutes, et on décante la solution limpide et chaude dans un vase.

Après douze heures, il s'y dépose une matière à reflets cuivrés métalliques, tandis que les eaux mères sont colorées en jaune brunâtre. On les décante et on lave la matière déposée avec de l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci présente une coloration d'un bleu pur.

Le dépôt est maintenant formé par la combinaison de la potasse avec un acide particulier auquel l'auteur a donné le nom d'acide naphtocyanique. Pour purifier ce sel, on utilise sa propriété d'être facilement soluble dans l'eau chaude et d'être précipité de sa solution par l'addition d'une solution concentrée de carbonate de potasse. On le lave finalement avec de l'eau froide et on le fait sécher, après l'avoir encore traité par un peu d'éther, pour enlever une matière goudronneuse brunâtre, qui lui adhère avec beaucoup de ténacité.

Le naphtocyanate potassique présente l'apparence d'une masse métallique cuivrée très-brillante; il est insoluble dans l'éther, mais se dissout dans l'eau chaude et dans l'alcool, avec une magnifique couleur bleue. La solution concentrée bouillante se prend en gelée par le refroidissement. Le sel sec chauffé brusquement dans un tube détone avec une lumière rougeâtre, en répandant une odeur aromatique particulière rappelant celle de l'acide cyanhydrique et en laissant un charbon très-volumineux. En le faisant bouillir avec de la soude caustique concentrée, on observe un dégagement d'ammoniaque et une coloration rouge brunâtre foncé. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il y a également décomposition.

Le sel potassique dissous dans une solution concentrée de chlorure ammonique laisse déposer du naphtocyanate ammonique sous forme de dépôt volumineux d'un bleu foncé, soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude.

Le sel potassique est très-sensible à l'action des acides; une trace d'acide suffit pour faire virer la nuance du bleu pur au bleu verdâtre. En

ajoutant à une solution aqueuse assez concentrée du sel potassique de l'acide chlorhydrique, l'acide naphthocyanique se précipite sous la forme de flocons d'un brun foncé. Recueillis sur un filtre et séchés, ils constituent une matière noirâtre brillante, insoluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool qu'elle colore en jaune brunâtre, assez soluble dans l'alcool amylique, avec une coloration d'un brun rouge foncé. Cette solution est très-sensible à l'action des alcalis, qui font virer la nuance au vert et au bleu.

Cette grande sensibilité de la combinaison potassique à l'égard des acides empêche son application à la teinture, malgré sa belle nuance; mais on peut s'en servir comme d'un réactif très-délicat pour déceler la présence d'un alcali ou d'un acide.

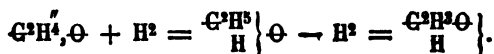
E. K.

Sur la transformation de l'oxyde de propylène en acétone,
par M. E. LINDEMANN (1).

On sait qu'on peut transformer l'oxyde de propylène en propylglycol, celui-ci en alcool isopropylique, et ce dernier en acétone. L'auteur a effectué cette transformation d'un isomère dans l'autre d'une manière plus directe. L'amalgame de sodium agit sur l'oxyde de propylène en solution aqueuse; il se produit de l'alcool isopropylique qui, oxydé par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, fournit de l'acétone. L'équation suivante rend compte de cette réaction :



La réaction correspondante pour l'oxyde d'éthylène et l'éthyl-aldéhyde est connue. On a en effet :



Sur la glycérine cristallisée (2).

Pendant les froids de l'hiver, des tonneaux remplis de glycérine concentrée furent importés d'Allemagne en Angleterre. A leur arrivée on trouva qu'une forte partie de la glycérine s'était solidifiée en petites aiguilles cristallines parfaitement blanches. Les cristaux furent montrés par M. Squire dans une des séances de la Société chimique de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 178. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

(2) *Chemical News*, avril 1867, n° 394, p. 183.

Londres; M. Squire fit en même temps observer qu'après avoir fait fondre ces cristaux par la chaleur, il était devenu presque impossible, même par l'application d'un froid artificiel intense, de les faire cristalliser de nouveau. M. Gladstone, au contraire, trouva que la solidification de la glycérine cristallisée et fondue ne présentait aucune difficulté.

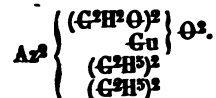
La densité de la glycérine solide est 1,268, tandis que celle de la glycérine liquide n'est que de 1,260. La température de fusion de la glycérine solide a été trouvée par M. Crookes comprise entre 7° et 8° centigrades.

Sur le diéthylglycocolle et sur ses combinaisons,
par M. W. MEINTZ (1).

Une certaine quantité de diéthylamine pure est partagée en deux parties; après avoir saturé les deux cinquièmes du volume total par l'acide monochloracétique, on ajoute les trois autres cinquièmes et on fait bouillir pendant 12 heures dans un appareil à reflux. Après l'addition d'un excès d'hydrate d'oxyde de plomb, on distille pour chasser l'excès de diéthylamine, on filtre et on précipite le plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le liquide, exposé dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, dépose des cristaux déliquescents de diéthylglycocolle.

On prépare la combinaison cuivrique en faisant bouillir la solution de diéthylglycocolle avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre. Cette combinaison se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles et décomposables à la même température.

Ces cristaux perdent facilement leur eau de cristallisation. La formule rationnelle de ce composé est :

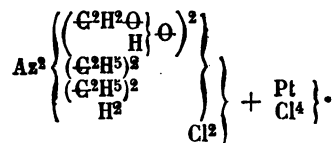


Ils renferment 3 molécules d'eau de cristallisation.

Le chlorhydrate de diéthylglycocolle est blanc, cristallin, soluble dans l'eau. Il se combine avec le bichlorure de platine en donnant un composé soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce composé se présente sous la forme de cristaux d'un rouge orangé, fusi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 217. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

bles au-dessus de 120° centigr. en un liquide de la même couleur; à 125° centigr., il se décompose déjà, quoique lentement; à une plus haute température il est entièrement détruit et laisse un résidu de platine. Sa composition est exprimée par la formule rationnelle suivante :



Le diéthylglycocolle constitue des cristaux ressemblant à des rhomboédres; ils sont incolores, déliquescents, solubles dans l'eau en toutes proportions et très-solubles dans l'alcool. Lorsqu'on évapore une dissolution aqueuse de diéthylglycocolle, celui-ci se volatilise aussi, lorsque la totalité de l'eau a été chassée. Si on recouvre la capsule dans laquelle s'effectue l'évaporation avec du papier joseph, le diéthylglycocolle se sublime sous la forme d'aiguilles blanches déliées qui, pendant le refroidissement, tombent en déliquescence.

Il est à remarquer que le glycocolle n'est pas volatil sans décomposition, que l'éthylglycocolle se volatilise lentement à 160° centigr. et que le diéthylglycocolle se sublime déjà au-dessous de 100° centigr. Ainsi toutes les fois que l'éthyle se substitue à l'hydrogène dans le glycocolle, la combinaison devient plus volatile.

Dans la réaction de la diéthylamine sur l'acide monochloracétique, il se forme également un peu d'acide glycolique.

Sur l'acide thiodiglycolique, par M. W. HEINTZ (1).

Une quantité donnée d'acide monochloracétique ne peut être transformée en entier en acide diglycolique; il se produit toujours en même temps une quantité notable d'acide glycolique. Comme par l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium sur l'éther monochloracétique, celui-ci se change en totalité en thiodiglycolate d'éthyle. L'auteur a voulu obtenir au moyen de ce dernier l'acide diglycolique; ses essais ont été infructueux. En effet, on n'arrive pas au but en faisant bouillir l'éther avec l'acétate plombique neutre ou basique ou avec un excès d'hydrate d'oxyde plombique. On n'élimine pas le soufre par une ébullition prolongée avec l'acétate plombique dissous dans une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 226. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

lessive de soude ; il ne se forme que peu de sulfure de plomb. Une solution chlorhydrique d'acide arsénieux dissout à l'ébullition l'éther, mais il ne se forme pas de sulfure arsénieux.

Sur les produits de décomposition de quelques résines sous l'influence de la potasse caustique, par MM. H. ELASIWETZ et L. BARTH (1).

— Troisième partie. —

Résine acaroïde ou de *Xanthorrhoea hastilis*.—Lorsqu'on oxyde cette résine sous l'influence de la potasse, on obtient beaucoup d'acide paroxybenzoïque, de sorte qu'elle peut servir avantageusement à la préparation de cet acide. Il se dégage dans cette réaction une vapeur aromatique et beaucoup d'acides gras volatils. L'extrait éthéré fournit par la cristallisation de l'acide paroxybenzoïque ; dans les eaux mères on rencontre un peu de résorcine ainsi que la combinaison d'acide protocatéchique avec l'acide paroxybenzoïque et de la pyrocatechine.

Voici comment on isole ces différentes substances : on ajoute du carbonate de soude, jusqu'à réaction alcaline, à l'eau mère étendue d'eau et on traite par l'éther, qui dissout la résorcine et la pyrocatechine ; ces deux derniers sont séparés par l'acétate de plomb et purifiés d'après le procédé connu. Le liquide épuisé par l'éther est sursaturé par de l'acide sulfurique et traité de nouveau par l'éther, qui dissout l'acide double et le restant d'acide paroxybenzoïque. Par la distillation, on chasse l'éther et la plus grande partie des acides gras volatils et on sépare les deux acides par des traitements répétés avec l'acétate de plomb. 18 onces de résine ont fourni 36 grammes d'acide paroxybenzoïque, 4 grammes de résorcine, 5 grammes environ de pyrocatechine et 6,5 grammes d'acide double.

Sagapenum. — Il faut prolonger longtemps le contact avec la potasse en fusion pour oxyder le sagapenum. L'extrait éthéré laisse un sirop cristallisable ; traité par l'eau et l'acétate de plomb, il donne une petite quantité d'un précipité gris qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une trace d'une matière indistinctement cristallisée, très-colorée et colorant en rouge le perchlorure de fer. La quantité obtenue a été insuffisante pour en comparer les propriétés avec celles des combinaisons analogues provenant du benjoin et du sang-dragon.

La liqueur séparée du précipité plombique renferme beaucoup de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 77. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866. — Voyez la première et la seconde partie, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 62 et t. VI, p. 336 (1866).

résorcine; le sagapenum deviendrait une source abondante de résorcine, si l'oxydation en était facile.

Opoponax. — Cette résine est facilement attaquée par la potasse; l'extract éthéré, évaporé et traité par l'eau, puis précipité par l'acétate de plomb, fournit un acide encore non étudié. La liqueur filtrée renferme de l'acide protocatéchique et un peu de pyrocatéchine. Le précipité de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit des cristaux dont la solution aqueuse est acide, donne une coloration jaune rougeâtre avec le perchlorure de fer, réduit la liqueur cupropotassique à chaud ainsi que les sels d'argent additionnés d'ammoniaque; les alcalis ne l'altèrent pas; elle donne après avoir été neutralisée, par l'ammoniaque, des précipités avec les chlorures de baryum et de calcium.

La *myrrhe* s'oxyde difficilement et fournit principalement de l'acide protocatéchique et un peu de pyrocatéchine.

Les *résines aldéhydrique et acrylique* s'oxydent très-difficilement et imparfaitement; elles se comportent comme la colophane. L'une et l'autre donnent des traces seulement d'une matière cristalline, soluble dans l'éther et se colorant en rouge par le perchlorure de fer.

**Sur la synthèse des résines, par MM. H. HLASIWETZ,
L. BARTH et GRABOWSKI (1).**

Résine d'essence d'amandes amères. — Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique anhydre à de l'essence d'amandes amères en quantité suffisante pour former une masse sirupeuse et qu'on a soin d'éviter toute élévation de température, elle se colore en jaune brun et durcit à la température ordinaire au bout de quelques jours. On lave avec de l'eau chaude; on chasse l'excès d'essence au bain-marie et on obtient une résine molle à chaud, cassante à froid, sans odeur et ayant l'aspect de la colophane; on la purifie en dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Cette résine a exactement la même composition que la résine α du benjoin; elle est soluble, en partie seulement, dans l'éther. Sa dissolution alcoolique n'est pas précipitée par la dissolution alcoolique d'acétate de plomb. Elle fournit à la distillation sèche une huile empyreumatique épaisse et beaucoup d'acide benzoïque et laisse un résidu charbonneux. Fondue avec 4 parties d'hydrate de potasse, elle se décompose en acides benzoïque et paroxybenzoïque.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 83. [Nouv. sér., t. LXIII.] Juillet 1866.

Ces faits font voir comment l'essence d'amandes amères peut donner naissance à de l'acide paroxybenzoïque et permettent de supposer que la résine de benjoin naturelle se forme en partie aux dépens de l'essence de benjoin que renferme sans doute le styrax benjoin.

La composition centésimale de la résine d'essence d'amandes amères est une moyenne entre celles de l'essence et de l'acide benzoïque.

L'auteur pense que la résine n'est pas un mélange d'essence et d'acide, mais une combinaison des deux; on ne saurait encore dire si la nature résineuse dépend d'une transformation moléculaire, comme nous le constatons pour quelques aldéhydes ou d'une condensation, dont les glycols et la silice présentent l'exemple. Il n'est pas plus aisé d'expliquer le rôle que joue l'acide phosphorique dans cette réaction. Est-ce une action de présence? ou cet acide disposerait-il l'oxygène de l'air à se transformer en ozone pour exercer, par suite, une action oxydante?

Résine eugénique.—On ajoute, en prenant les précautions décrites plus haut, de l'acide phosphorique à de l'acide eugénique jusqu'à ce qu'il prenne l'aspect de la térébenthine; la masse rougeâtre, exposée pendant quelques heures à une température de 50 à 80°, devient d'un rouge foncé et très-dure. On lave à l'eau chaude; on dissout dans l'alcool et on précipite par l'eau acidulée. La résine eugénique est sans odeur, a l'aspect de la colophane, une saveur à la fois aromatique et amère. Sa dissolution alcoolique présente le dichroïsme avec les couleurs bleue et violette.

Lorsque dans la préparation de la résine on emploie un excès d'acide phosphorique, il se forme une combinaison renfermant de l'acide phosphorique, au moyen de laquelle on parvient à extraire la résine par un traitement convenable.

La composition de la résine est une moyenne entre celle de l'acide eugénique, $C^{10}H^{12}O^3$, et un corps dont la formule serait $C^{10}H^{12}O^3$. Il est permis d'envisager cette résine de la même manière que la résine décrite plus haut.

La résine soumise à la distillation sèche fournit une huile qui a l'odeur de la créosote et qui colore en vert les sels de fer; une portion de résine se charbonne. Avec l'acide azotique, il se produit presque uniquement de l'acide oxalique; avec la potasse, de l'acide protocatéchique principalement et un peu d'acide acétique.

Quelques autres essences traitées par l'acide phosphorique se comportent différemment.

L'essence de cassia est vivement attaquée et ne fournit qu'une matière

de nature humique. Avec l'essence de rue il se forme une résine d'un brun foncé qui fond imparfaitement avec la potasse, et qui ne donne que des traces d'une substance cristalline présentant une coloration violette avec les sels de fer. Les essences d'angélique et de cumia agissent d'une manière analogue.

Le gatacol fournit une huile qui paraît renfermer de l'acide phosphorique et donne lorsqu'on la fond avec la potasse de l'acide protocatéchique en abondance.

Le stéaroptène de l'essence d'anis, $C^{10}H^{12}O$, traité par l'acide iodique et l'iode avec addition de potasse, se transforme à une douce chaleur en une résine brune dont la composition diffère peu de celle du stéaroptène, si ce n'est qu'elle renferme un peu plus d'oxygène. Cette résine, fondue avec la potasse, ne fournit que peu d'une matière cristalline qui semble être de l'acide anisique.

Sur la morindine et le morindon, par M. STEIN (1).

L'identité du morindon avec l'alizarine a été récemment démontrée par M. Stenhouse (2) qui admet aussi, comme M. Rochleder, l'identité de la morindine avec l'acide rubérythrique de la garance. L'auteur, qui arrive à des résultats contraires, a extrait du *morinda citrifolia* de la morindine qui présente tous les caractères que lui assigne M. Anderson, mais qui diffère quelque peu de l'acide rubérythrique; ainsi elle est insoluble dans l'éther, et sa combinaison barytique présente une nuance violette que ne possède pas le rubérythrate de baryte; l'action de la potasse n'est pas non plus tout à fait la même, elle est plus lente et ne donne pas lieu à la couleur de l'alizarine; néanmoins, il y a une grande analogie entre les deux substances, et la morindine est également un glucoside. Son dédoublement a lieu aussi bien par l'action des acides sur sa solution alcoolique que par l'action de la chaleur seule. Le produit de ce dédoublement réduit le tartrate cupropotassique et se décompose à sec déjà à 100°. Lorsqu'on chauffe la morindine, elle commence déjà à donner un sublimé de morindon

155°, avant de fondre, ce qui n'a lieu qu'à 245°. La meilleure manière d'opérer le dédoublement de la morindine par voie humide consiste à la faire bouillir avec un mélange, à volumes égaux d'eau et d'alcool additionné d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'un essai, étendu de 20 fois son volume d'éther ne laisse plus rien déposer par

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 234 (1896), n° 5.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. vi, p. 137. (1896).

le repos. Quand on est arrivé à ce point, on laisse refroidir et le morindon se dépose avec sa coloration orangée; on en obtient ainsi 51 p. % du poids de morindine, tandis que par la sublimation on n'en retire environ que 45 p. %.

Dans la purification du morindon, ce corps paraît se comporter comme un mélange. Sa réaction caractéristique est produite par l'acide sulfurique, qui devient d'abord bleu indigo; cette coloration est bientôt entourée d'une auréole d'un rouge cinabre qui, se fondant avec le bleu, donne des couleurs intermédiaires; après quelques heures, tout le mélange est pourpre et finit par devenir jaune sale; dans cet état, l'addition d'un excès de soude produit encore une coloration d'un violet foncé. L'alizarine ne se comporte pas tout à fait de même; la coloration est immédiatement d'un rouge pourpre. Le chlorure ferrique colore le morindon en vert noir et l'alizarine en rouge brun.

L'acide azotique ordinaire se colore en brun rouge, puis en jaune pâle lorsqu'on le chauffe avec du morindon, et le produit qui se forme n'est pas de l'acide phtalique, mais de l'acide oxalique. Le morindon, quoique ayant beaucoup d'analogie avec l'alizarine, n'est donc pas identique avec elle. L'auteur admet néanmoins comme possible la formation d'alizarine au moyen de la morindine. Le spectre d'absorption des solutions d'alizarine est plus étendu que celui du morindon; les solutions alcalines fournissent des spectres identiques. L'auteur a fait l'analyse du morindon et est arrivé pour ce corps à la formule $C^{14}H^8O^3$.

Sur la greenhartine, matière colorante probablement identique avec l'acide taigutique, par M. W. STEIN (1).

Cette matière se rencontre dans un bois de Surinam; elle a été extraite par M. de Wry et étudiée par l'auteur; elle cristallise dans l'alcool en cristaux brillants, d'un jaune d'or, mais irréguliers; cristallisée dans l'eau, elle se présente en prismes obliques; elle est presque insoluble dans l'eau froide qu'elle colore pourtant en jaune. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; les solutions obtenues à l'ébullition sont d'un brun rouge, à froid elles sont jaunes. Toutes les réactions de ce corps sont les mêmes que celles de l'acide taigutique retiré par M. Arnaudon du bois de Taigu (*Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1152), aussi ces matières sont-elles probablement identiques.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XLIX, p. 1 (1886), n° 17.

Néanmoins, les résultats analytiques de l'auteur ($C = 74,6$; $H = 5,5$) diffèrent notablement de ceux de M. Arnaudon ($C = 70,9$; $H = 5,9$). Ces derniers nombres conduisent à la formule $C^{60}H^{30}O^{15}$; l'auteur est porté à croire que le corps analysé par M. Arnaudon est un hydrate de la groenhartine; peut-être



La groenhartine, traitée par l'eau bromée, donne un dérivé à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans la soude caustique avec une coloration d'un rouge brun, et renfermant 37,4 p. % de brome.

La composition de la groenhartine est représentée par $C^{60}H^{28}O^{12}$: et celle de son dérivé bromé par



La groenhartine, traitée par la baryte caustique, développe une odeur aromatique, de même que l'acide taigutique; il distille un peu plus tard de l'aldéhyde, et le résidu renferme du formiate de baryte, mais pas d'oxalate.

**Sur les produits de réduction de l'isatine, par MM. A. BAYER
et C. A. KNOP (1).**

Dans une note préliminaire, M. Knop (2) a exposé des faits nouveaux sur la réduction de l'isatine par l'amalgame de sodium; ces recherches sont complétées dans le présent mémoire.

PRODUITS DE SUBSTITUTION BROMÉS DU DIOXINDOL (acide hydrindique). — Le brome en excès précipite dans une dissolution aqueuse concentrée de dioxindol de petites feuilles d'un jaune rougeâtre qui sont du dioxindol bibromé; les eaux-mères déposent au bout de quelque temps des cristaux de dioxindol monobromé. Le dioxindol bibromé



est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool; il se colore en brun à 115° C., fond à 170° C. et se sublime en aiguilles prismatiques d'un rouge foncé.

Le dioxindol monobromé, $C^8H^6BrAzO^2$, se forme encore lorsqu'on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 1. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 138 (1866).

(3) $C = 12$; $Az = 14$; $O = 16$; $H = 1$.

ajoute de l'eau bromée à une dissolution de dioxindol. Il se présente sous la forme de belles aiguilles prismatiques d'un jaune pâle groupées en étoiles; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, se colore en violet à 130° C., fond à 165° C. en un liquide violet, et se sublime à 180° C. sous la forme de petites lames d'un blanc jaunâtre.

NITROSODIOXINDOL, $C^8H^6(AzO)AzO^2$. — On sature 10 parties d'alcool absolu avec de l'acide azoteux et on y ajoute 1 partie de dioxindol dissous dans le moins d'alcool possible. On agite ce mélange avec 5 parties de carbonate de potasse pulvérisé et tenu en suspension dans l'alcool absolu jusqu'à ce que la masse se colore en rouge et s'échauffe légèrement. On lave avec de l'alcool absolu; on chasse l'alcool, on fait dissoudre dans l'eau et on précipite le nitrosodioxindol par l'acide chlorhydrique. A l'état de pureté, ce composé se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune ou d'aiguilles enchevêtrées; il est peu soluble dans l'eau, fond entre 300 et 310° C., et se sublime 340° C. en fournissant des aiguilles blanches. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il ne présente pas la coloration violette ainsi que le fait le dioxindol. Le nitrosodioxindol se comporte comme un acide bibasique.

Nitrosodioxindol ammoniacal, $C^8H^5(AzH^4)(AzO)AzO^2 + 1/2H^2O$. — Feuilles soyeuses blanches peu solubles dans l'eau perdant de l'ammoniaque à 70° C.

Nitrosodioxindol barytique, $C^8H^4Ba(AzO)AzO^2$. — Précipité formé de cristaux rhombiques, microscopiques, soluble dans l'eau bouillante.

Nitrosodioxindol argentique, $C^8H^4Ag^2(AzO)AzO^2$. — Précipité blanc jaunâtre.

Nitrosodioxindol bromé, $C^8H^4Br^2(AzO)AzO^2 + 3H^2O$. — Il se forme lorsqu'on précipite la dissolution aqueuse de nitrosodioxindol par de l'eau bromée; il est très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et forme des agglomérations d'aiguilles prismatiques brillantes, incolores. Il est soluble dans la potasse, les acides azotique et sulfurique et insoluble dans l'acide chlorhydrique; il fond à 275° C. en une masse brune et se sublime à une température plus élevée en petites feuilles blanches. Il perd à 140° C. son eau de cristallisation.

AZODIOXINDOL, $C^8H^6Az^2O^2$. — On fait bouillir le nitrosodioxindol avec 6 parties de sulfate de fer, de la potasse en excès et de l'eau; on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique; il se forme des aiguilles prismatiques blanches brillantes, peu solubles dans l'eau et plus solubles dans l'alcool surtout à chaud. L'acide sulfurique concentré le

dissout sans le colorer; la dissolution alcoolique d'ammoniaque ne se colore pas à l'ébullition.

L'eau bromée précipite des flocons blancs d'un composé bromé. L'azodioxindol fond à 300° C. et se volatilise déjà à 260° C. en tables quadratiques brillantes et incolores.

Azodioxindol argentique, $C^8H^4Ag^2Az^2O^2$. — Précipité blanc cristallin.

Azoxindol, $C^8H^6Az^2O$. — Le nitrosodioxindol est réduit lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium et un peu d'eau; il se forme une poudre blanche amorphe d'azoxindol sodique qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. L'azoxindol est une poudre blanche amorphe très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, dans lequel il se dépose en cristaux cubiques; il forme un composé cristallisé avec l'acide chlorhydrique. Il se sublime sans fondre à 220° C. en petites feuilles cristallines blanches, devient électrique par le frottement; il renferme une demi-molécule d'eau.

L'azoxindol barytique, $C^{16}H^{10}BaAz^4O^2$. — Précipité blanc.

Oxindol, C^8H^7AzO . — On transforme d'abord l'isatine en dioxindol; ensuite, on acidifie légèrement la liqueur; on chauffe au bain-marie et on ajoute petit à petit de l'amalgame de sodium; la liqueur doit rester acide jusqu'à la fin de l'opération; on neutralise exactement avec de la soude; on évapore jusqu'à ce qu'il se produise des gouttes huileuses à la surface et on laisse reposer. L'oxindol se dépose sous forme de cristaux qui, purifiés, constituent de longues aiguilles incolores très-réfringentes ou des houppes cristallines. Il fond à 120° C. en un liquide qui se solidifie à 110° C.; il se volatilise en partie et fournit une huile qui se prend en cristaux par le refroidissement.

L'oxindol est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il forme une combinaison cristalline avec la potasse, précipite les sels de baryte, de cuivre et de chaux, ainsi que l'acétate basique de plomb, et réduit l'azotate d'argent additionné d'ammoniaque après une longue ébullition. La dissolution alcoolique d'ammoniaque ne colore pas l'oxindol en violet; ce caractère le distingue du dioxindol.

Oxindol argentique, C^8H^6AgAzO . — Précipité floconneux blanc, devenant granuleux après quelque temps; lorsqu'il est humide et qu'on le chauffe à 70 ou 80° C., il ne donne pas d'essence d'amandes amères comme le dioxindol argentique.

Oxindol chlorhydrique, C^8H^7AzO, HCl . — Aiguilles cristallines agglomérées, hygroscopiques et solubles dans l'eau.

Oxindol monobromé, C^8H^6BrAzO . — Lorsqu'on ajoute de l'eau bromée à une solution d'oxindol, il se dépose des houppes cristallines blanche

qui passent au gris pendant la dessiccation. Ce composé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible à 176° C.

Oxindol tribromé, $C^8H^4Br^3AzO + 2H^2O$. — Il se produit lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'oxindol et qu'on chasse l'excès de brome par la chaleur; il cristallise en houppes cristallines d'un violet pâle, insolubles dans l'eau, se colorant en brun à 155° C. et se décomposant à 270° C. L'eau de cristallisation se dégage à 130° C.

Nitrosoxindol, $C^8H^6(AzO)AzO$. — On fait passer de l'acide azoteux dans une solution aqueuse renfermant 1 p. $\frac{0}{100}$ d'oxindol; au bout de quelque temps, elle se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles longues, fines, d'un jaune d'or, qui s'enchevêtrent par la dessiccation. Cette combinaison est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, se dissout dans la potasse avec une couleur rouge brun foncé et est précipitée par l'acide chlorhydrique.

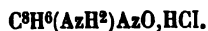
Lorsqu'on la chauffe, elle fournit des gouttes huileuses qui ont l'odeur de la nitrobenzine.

Nitrosoxindol argentique, $C^8H^5Ag(AzO)AzO$. — Précipité floconneux, orangé, se colorant en noir lorsqu'on le chauffe et se décomposant avec déflagration.

Nitrosoxindol bromé, $C^8H^5Br(AzO)AzO$. — En ajoutant de l'eau bromée à une dissolution de nitrosoxindol, il se forme des aiguilles prismatiques brillantes d'un jaune clair. Ce composé est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, se décompose à 240° C. sans fondre ou se sublimer. Les acides précipitent sa solution dans la potasse.

Nitrosoxindol tribromé, $C^8H^3Br^3(AzO)AzO$. — Il se forme des lames d'un jaune rougeâtre lorsqu'on ajoute du brome en excès à une dissolution aqueuse de nitrosoxindol et qu'on chauffe. Cette substance est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et cristallise en aiguilles d'un violet sale; elle fond à 162° C. et se sublime à 190° C. en longues aiguilles prismatiques rouges.

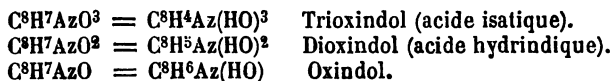
Amidoxindol. — Lorsqu'on ajoute de l'étain à un mélange de nitrosoxindol et d'acide chlorhydrique concentré, il se forme du chlorhydrate d'amidoxindol



Ce sont des mamelons incolores que l'eau décompose avec dépôt d'une résine rouge, soluble dans l'alcool. A 80° C., il se dégage de l'acide chlorhydrique; à 170° C., il y a décomposition complète.

Si dans les composés qui viennent d'être décrits on admet l'existence du groupe C^8H^7Az , on se rend compte de leur constitution par la sub-

stitution de l'oxhydride à un nombre croissant d'atomes d'hydrogène.



Ces combinaisons ont certaines propriétés qui font présumer qu'elles appartiennent à la série aromatique; mais nous devons renvoyer le lecteur au mémoire des auteurs pour les développements qu'ils donnent à leurs vues théoriques sur ce sujet.

Sur les graines de nerprun, par M. J. LEFORT (1).

L'auteur a montré, dans un travail antérieur, qu'il existe dans les graines de nerprun employées en teinture deux substances jaunes isomériques, qu'il a désignées par les noms de *rhamnégine* et de *rhamnine*.

§ 1^{er}. La rhamnégine se convertit en rhamnine par le fait d'une simple modification moléculaire, lorsqu'on fait une décoction des graines avec de l'eau ordinaire, ou quand on traite la rhamnégine par un acide étendu.

La rhamnine au contraire ne se convertit pas en rhamnégine.

§ 2. La rhamnégine donne avec les oxydes métalliques tantôt des solutions, tantôt des précipités qui sont d'une teinte jaune vif. L'alun et les carbonates alcalins exaltent aussi la teinte de cette matière colorante. Cette dernière réaction indique que dans la teinture dite à la graine de Perse, c'est la rhamnégine qui se fixe sur les tissus et non la rhamnine.

La rhamnégine brute, obtenue à l'état d'extrait hyalalcoolique de la graine de Perse ou d'Avignon, donne une matière très-soluble dans l'eau, très-facile à doser qui renferme tout le principe colorant de la graine.

L'examen comparatif de la graine de Perse et de la graine d'Avignon montre que si le *Ramnus infectorius*, qui fournit la graine dite d'Avignon, était cultivé d'une manière spéciale, sa semence remplacerait la graine dite de Perse, pour l'importation de laquelle la France paye un tribut relativement élevé.

La rhamnine donne des tons jaunes plus clairs que ceux que fournit la rhamnégine. Pour les obtenir, il suffit de la dissoudre dans l'eau ammoniacale et d'en former un bain dans lequel on fait séjourner les

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1081 (1866).

tissus. En passant ensuite ces derniers dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on y précipite la rhamnine qui jouit d'une grande fixité.

Sur une matière colorante jaune de l'indigo, par M. CRINSOZ (1).

En traitant l'indigo du Bengale pour en extraire du bleu d'indigo par l'alcool et la potasse, et par sublimation, M. Crinsoz remarqua la formation de petites aiguilles d'un jaune d'or qui se sublimèrent au commencement de l'opération, à une douce chaleur. Il put obtenir le même produit, mais moins pur, en chauffant directement l'indigo brut du Bengale : cette fois, il s'était formé en même temps un liquide huileux un peu brunâtre.

La sublimation de ce corps a lieu vers 130° centigrades. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, mais sans communiquer à la solution aucune réaction acide ou alcaline. L'alcool ne le dissout qu'en petites quantités : la solution est jaune verdâtre, elle se décolore par une solution de soude, mais non* par l'ammoniaque. Le sublimé jaune se dissout dans une solution de soude et dans l'acide sulfurique. L'eau ne précipite pas la solution sulfurique, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique ne l'altèrent pas. L'acide azotique dissout la substance avec une coloration jaune clair.

On n'a pas obtenu une quantité suffisante de ce corps pour l'analyser; cependant l'auteur a pu constater qu'il ne renfermait pas d'azote.

Ce corps jaune n'est pas le même que celui obtenu par Berzélius par la distillation du rouge d'indigo. Celui-là ne se dissout pas dans une solution caustique, et l'acide azotique le colore immédiatement en rouge.

Sur le cyanurénate de baryte, par M. de LIEBIG (2).

L'acide cyanurénique forme avec la baryte un sel neutre qu'un courant d'acide carbonique ne décompose pas. A froid l'acide cyanurénique ne se dissout que dans une liqueur alcaline très-concentrée. Lorsqu'on fait passer dans ce liquide de l'acide carbonique, il se dépose du carbonate de baryte et du cyanurénate de baryte neutre en flocons épais

(1) *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, t. XI, n° 77.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 143. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

formés d'aiguilles fines ressemblant à de l'acide cyanurénique; la liqueur renferme encore un peu d'acide cyanurénique.

Si, après avoir fait passer de l'acide carbonique, on fait bouillir ensemble liquide et précipité, il se sépare pendant le refroidissement de la liqueur filtrée des aiguilles cristallines groupées en étoiles de cyanurénate de baryte neutre, et il ne reste plus d'acide cyanurénique en dissolution.

Sur l'acide glutamique, par M. RITTHAUSEN (1).

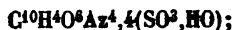
Cet acide, qui est azoté, se forme en même temps que de la tyrosine et de la leucine par l'action de l'acide sulfurique sur le gluten. L'acide glutamique forme des cristaux adamantins; la composition déduite de ses analyses et de ses combinaisons salines avec la baryte et le cuivre est exprimée par la formule $C^{10}H^9AzO^8$. Il cristallise dans l'eau en cristaux bien formés et plus facilement encore dans l'alcool à 30 centièmes; l'alcool à 80° n'en dissout que fort peu. Sa saveur est acide, il décompose les carbonates à chaud et forme des sels généralement solubles, mais ne paraissant pas cristalliser avec facilité.

Les cristaux d'acide glutamique sont des octaèdres rhomboïdaux très-déformés; le rapport des axes y est :

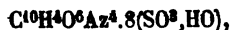
$$a : b : c = 0,8059 : 1 : 0,8521.$$

Sur la composition du sulfate d'acide urique, par M. J. LÆVWE (2).

Cette combinaison, déjà décrite par M. Fritzsche, s'obtient en dissolvant, à saturation, de l'acide urique dans l'acide sulfurique à chaud et laissant refroidir; il se forme ainsi des cristaux assez volumineux; ces cristaux, privés de leur eau-mère après égouttage et essorage sur une plaque de porcelaine poreuse, puis dans le vide sec pendant six semaines, ont été analysés par l'auteur : leur composition répond à la formule :



M. Fritzsche leur avait assigné la formule :



bien que ses analyses indiquassent un excès d'eau et d'acide sulfurique.

Ces cristaux sont très-avides d'eau et se dédoublent alors en acides

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 6 (1866), n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 108, 1866, n° 2.

urique et sulfurique. Ils fondent entre 60° et 70° et se prennent de nouveau par le refroidissement en une masse cristalline. Chauffée à 110-115°, cette combinaison se colore en jaune et dégage de petites bulles d'acide sulfureux; elle renferme alors 41 p. % d'acide urique et 43,15 d'acide sulfurique (au lieu de 46,153 d'acide urique et 43,956 d'acide sulfurique qu'exige la formule ci-dessus). Après douze heures, la masse, d'abord liquide, devient de plus en plus visqueuse en perdant toujours de l'acide sulfureux, et se prend par le refroidissement en une masse orangée amorphe. Cette masse, reprise par l'eau bouillante, s'y dissout en grande partie; la liqueur filtrée est jaune et dépose, par le refroidissement, des prismes microscopiques d'un jaune foncé ressemblant à l'acide urique ou à l'hypoxanthine.

La portion insoluble dans l'eau se dissout dans les alcalis, mais elle ne présente pas les caractères de l'acide urique.

Ces produits n'ont pas pu être étudiés à cause de leur petite quantité; il est probable que ce sont des produits d'oxydation de l'acide urique, comme l'indique suffisamment le dégagement continu d'acide sulfureux.

Action des aldéhydes sur les alcaloïdes et les sulfates d'aniline,
par M. H. SCHIFF (1).

Action des aldéhydes sur quelques alcaloïdes et sur l'urée. — Le radical des aldéhydes se substitue à l'hydrogène dans la coniine. Comme les aldéhydes n'ont pas d'action sur la méthylconiine, on pourrait utiliser cette propriété pour débarrasser celle-ci des dernières traces de coniine. La morphine et la strychnine, chauffées en vase clos à 150° avec de l'œnanthol, fournissent des produits de substitution.

L'urée donne des combinaisons analogues avec les aldéhydes.

Dibenzylène-urée $Az^2 \begin{cases} \text{C}\Theta \\ \text{C}^7\text{H}^6 \\ \text{C}^7\text{H}^6 \end{cases}$. — L'urée, chauffée avec un excès d'al-

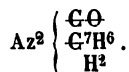
déhyde benzoïque, forme des aiguilles soyeuses enchevêtrées peu colorées, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fusibles à 240° environ et volatiles sans décomposition. La masse fondue se prend en une agglomération de longues aiguilles. Lorsqu'on fait bouillir cette combinaison avec de l'eau, il se forme peu à peu de l'essence d'amandes amères et de l'urée. Les acides n'ont pas d'action à froid; l'acide sulfurique donne une liqueur rouge de carmin. L'eau-mère

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 113 et 125. [Nouv. sér., t. LXIV.] Octobre 1866.

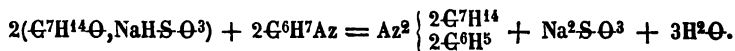
alcoolique qui a fourni l'urée substituée renferme de l'hydrobenzamide ou une matière analogue, et, à ce qu'il paraît, une ou plusieurs des combinaisons que Laurent et Gerhardt ont obtenues par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde benzoïque mélangée d'acide cyanhydrique. L'eau éliminée pendant la réaction renferme aussi du carbonate d'ammoniaque. La combinaison que Laurent et Gerhardt ont obtenue en faisant agir l'urée en excès sur l'hydrure de benzoyle, et à laquelle ils assignent la formule :



semble être de l'urée monobenzylénique

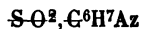


Action des aldéhydes sur les sulfites d'aniline. — En faisant réagir l'aniline sur le bisulfite de sodium-cænanthol, on obtient un liquide jaune épais, qui a la composition de la diænanthylidène-diphénamide; celle-ci se forme en vertu de l'équation suivante :

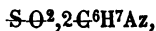


La combinaison correspondante de l'hydrure de benzoyle donne un produit analogue.

Sulfite d'aniline. — L'aniline saturée d'acide sulfureux forme une masse cristalline colorée en jaune dont la composition paraît être

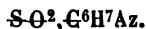


et qui ne subsiste qu'en présence d'un excès d'acide sulfureux. Cette combinaison dégage de l'acide sulfureux, se décolore assez vite et se change en une masse cristalline



qui est blanche, grasse au toucher et perd lentement presque tout l'acide sulfureux qu'elle renferme.

Ces deux composés sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther. $SO^2, 2C^6H^7Az$, mis en suspension dans l'éther saturé d'acide sulfureux, absorbe une certaine quantité de ce gaz et se transforme en



Un mélange d'eau et d'aniline, dans lequel on fait passer un courant d'acide sulfureux, en absorbe une grande quantité et s'échauffe; le liquide jaune se prend au bout de quelque temps en une bouillie

de cristaux jaunâtres qui, à l'air, dégagent de l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il se soit formé le composé

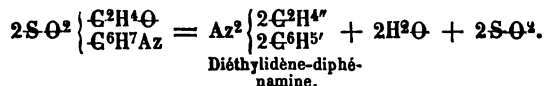


mais à la longue celui-ci aussi se dissout.

L'*aldéhyde acétique* forme de la diéthylidène-diphénamine par son action sur le sulfite d'aniline anhydre ou hydraté; il y a dégagement de chaleur et de gaz sulfureux, lorsqu'on emploie une solution étherée du sulfite anhydre ou une solution aqueuse de sulfite hydraté et qu'on étend l'aldéhyde avec de l'éther; on obtient de petits prismes incolores, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et peu solubles dans l'eau froide. Leur composition est exprimée par



La chaleur détermine la décomposition suivante :



La combinaison est également détruite par l'ammoniaque et par les autres alcalis; il se produit des sulfites, de l'aniline ainsi que de l'aldéhyde; elle dégage spontanément et peu à peu de l'acide sulfureux; il se produit une coloration jaune et il se forme de la diéthylidène-diphénamine en petite quantité.

Les *aldéhydes œnanthylrique* et *benzoïque* ont une action moins énergique sur le sulfite d'aniline. Avec le premier, il se produit le composé



qui se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche si l'on opère avec une solution aqueuse, et sous la forme de longues aiguilles groupées concentriquement si l'on fait usage d'une solution étherée de sulfite anhydre.

L'aldéhyde benzoïque fournit la combinaison analogue



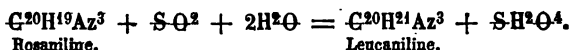
qui se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau chaude.

La chaleur décompose les deux composés précédents avec formation de diphénamides correspondantes.

L'aldéhyde valérique forme avec le sulfite d'aniline le composé :



Action du sulfite de rosaniline sur les aldéhydes. — L'acide sulfureux aqueux forme avec l'hydrate de rosaniline un sel qui a la belle couleur verte caractéristique des sels de rosaniline. Le sulfite se dissout dans l'acide sulfureux en excès et constitue, suivant la concentration, une dissolution plus ou moins jaune et même brune, qui renferme du trisulfite de rosaniline et du sel de leucaniline. L'équation suivante explique la formation de cette dernière substance :



Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de ce genre, il se dégage de l'acide sulfureux et le liquide se colore en rouge. Si l'on ajoute un cristal de chlorate de potasse ou un peu de peroxyde de plomb, le sel de leucaniline passe immédiatement à l'état de sel de rosaniline. L'auteur pense que cette réaction pourrait être mise à profit dans l'industrie dans le cas où l'on voudrait faire naître la couleur rouge sur les étoffes mêmes que l'on veut teindre.

Le sulfite de rosaniline ne se combine pas directement avec les aldéhydes. Il paraît qu'il se forme les mêmes combinaisons qu'on obtient directement par l'action des aldéhydes sur les sels de rosaniline (1). Ces composés ne sont pas altérés par l'acide sulfureux aqueux.

L'essence d'amandes amères, en se combinant avec le sulfite de toluidine, forme le composé



L'éthylaniline, la diéthylaniline et la quinoline absorbent l'acide sulfureux en devenant solubles dans l'eau; ces sulfites ne fournissent pas de produits cristallisés avec l'œnanthol et l'aldéhyde benzoïque. Le sulfite de coniine cristallise en prismes qui paraissent appartenir au système monoclinométrique; il est soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'éther; il ne se combine pas aux aldéhydes. Les sulfites de coniine et d'éthylaniline semblent se comporter avec les aldéhydes comme les bases libres et former des diphénamides.

Il y a un fort dégagement de chaleur lorsqu'on mélange des dissolutions d'acroléine et de sulfite d'aniline; il se forme une substance résineuse brune; avec des dissolutions aqueuses la réaction est moins vive.

L'acétone forme avec le sulfite d'aniline une combinaison cristallisée en aiguilles.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique, nouvelle série*, t. v, p. 291 (1866).

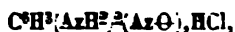
Le phénol se dissout en abondance dans le sulfite d'aniline; le camphre n'a pas d'action sur celui-ci.

Sur quelques dérivés du picrammonium, par M. G. HENRIEUX (1).

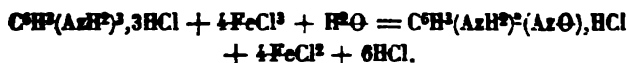
Le chlorure ferrique colore en bleu foncé la solution de chlorure de picrammonium $C^6H^3AzH^2$, $3HCl$; lorsqu'on mélange des solutions concentrées de ces deux corps, il se sépare du liquide bleu de petites aiguilles jaunes brunâtres présentant de beaux reflets bleus; c'est un produit d'oxydation du picrammonium: la liqueur filtrée renferme en effet du chlorure ferreux. La composition de ce nouveau corps est $C^6H^3Az^2ClO$, et peut être envisagée comme du chlorure basique de picrammonium:



dans lequel une molécule de AzH^2 est remplacée par AzO , ce qui donne:



et sa formation peut être expliquée par l'équation:

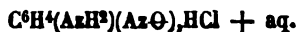


Le chlorure de nitrosopicrammonium se dissout dans l'eau avec une belle coloration bleue; l'hydrogène naissant le transforme de nouveau en chlorure de picrammonium. Il forme un chloroplatinate



qui constitue de petits cristaux bronzés, d'un jaune bleuâtre. Il se combine de même au chlorure de cuivre en donnant des aiguilles d'un jaune rougeâtre avec des reflets verts, $C^6H^3(AzH^2)(AzO), HCl, CuCl^2$. Tous ces sels forment des solutions bleues.

La solution de chlorure de nitrosopicrammonium, additionnée à chaud d'acide chlorhydrique, devient d'un rouge ponceau en passant par le lilas et le cramoisi; par le refroidissement, il se sépare de petites aiguilles blanches. Ce nouveau corps n'est pas coloré par le chlorure ferrique. Sa composition est représentée par la formule:



Il renferme donc un atome d'azote de moins que le composé qui lui donne naissance.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 211.

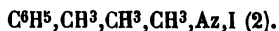
Sur la diméthylaniline et l'hydrate de triméthylphénylammonium,
par M. Ch. LAUTH (1).

Dans la préparation de la méthylaniline, on obtient toujours, en même temps que les produits bouillant aux environs de 192°, d'autres produits dont le point d'ébullition est supérieur : ils sont constitués par un mélange de diméthylaniline, base qui n'a pas été signalée par M. Hofmann dans son célèbre Mémoire, et de produits polymères qui ne bouillent qu'à une très-haute température.

La diméthylaniline bout aux environs de 202° ; c'est une base liquide, possédant les propriétés de ses congénères, et dont l'histoire n'offre aucun intérêt particulier.

Le chlorhydrate ne cristallise pas, même dans le vide ; le chloroplatinate ne peut être obtenu dans un état propre à l'analyse ; l'addition du chlorure de platine au chlorhydrate détermine bien la formation d'un précipité cristallin, mais ce dernier s'altère presque immédiatement.

La diméthylaniline joue un rôle important dans la production des matières colorantes, à cause de la facilité avec laquelle elle se transforme en violet sous l'influence des agents d'oxydation. Lorsqu'on soumet cette base à l'action de l'iodure de méthyle, il y a une réaction assez violente : le produit de la réaction, dissous dans l'eau, filtré et traité par un excès de soude caustique, donne naissance à un précipité volumineux qui a été séparé de l'excès d'alcali par compression, puis redissous dans l'alcool fort, soumis à un courant d'acide carbonique (qui précipite du carbonate de sodium), et abandonné à la cristallisation ; j'ai obtenu ainsi l'iodure de triméthylphénylammonium



En décomposant cet iodure par l'oxyde d'argent, selon la méthode de M. Hofmann, j'ai obtenu l'hydrate du nouvel ammonium, qui présente les propriétés de la plupart de ces composés.

Il est doué d'une odeur forte et désagréable, d'une amertume excessive ; il est très-soluble dans l'eau, qui l'abandonne dans le vide sous la forme d'une masse cristalline, attirant avec avidité l'humidité de l'air, ainsi que l'acide carbonique, avec lequel elle forme un sel défini.

Cet hydrate possède des propriétés alcalines énergiques ; il élimine l'ammoniaque de ses combinaisons ; sous l'influence de la chaleur, il

(1) Communiqué par l'auteur (Avril 1867).

(2) C = 12 ; Az = 14 ; O = 16 ; H = 1.

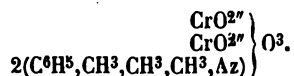
se décompose en mettant en liberté de l'eau, de la diméthylaniline et divers produits gazeux.

Les sels de triméthylphénylammonium sont bien cristallisés : le chlorhydrate, le sulfate, cristallisent en aiguilles prismatiques.

Le chloroplatinate s'obtient aisément et en beaux cristaux ; sa composition, établie sur trois dosages de platine, ne laisse aucun doute sur la nature du produit obtenu.

Le picrate, très-peu soluble dans l'eau, s'obtient bien cristallisé par l'évaporation de la solution alcoolique.

Le bichromate est un sel cristallisé en prismes magnifiques, solubles dans environ 200 fois leur poids d'eau froide, très-solubles à chaud : il brûle avec ignition lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur. Sa composition correspond à la formule :



Sur la production d'acide cyanhydrique par la méthylamine,
par M. B. TOLLENS (1).

La solution aqueuse de méthylamine est combustible ; lorsqu'on opère cette combustion dans une capsule, le résidu renferme de l'acide cyanhydrique (l'auteur s'est assuré que la méthylamine employée était exempte de produits pyrogénés).

C'est un phénomène de combustion incomplète analogue à ceux mentionnés par M. Berthelot et qui donnent naissance à l'acétylène. C'est l'inverse de la réaction signalée par M. Mendius, de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanhydrique, réaction qui donne naissance à de la méthylamine. On devrait de même, par une oxydation incomplète de l'éthylamine, obtenir du cyanure de méthyle (acétonitrile) ; par l'oxydation de l'amylamine, du valéronitrile, et on aurait ainsi un nouveau moyen de passer des alcools, ou de leurs ammoniacs, à l'acide correspondant.

Sur le chlorate de quinine, par M. TICHBORNE (2).

Le chlorate de quinine se prépare par double décomposition avec des solutions concentrées et chaudes d'équivalents égaux de chlorate de baryte et de sulfate de quinine. Il est bon d'employer un très-léger excès

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 516.

(2) *Chemical News*, sept. 1866, n° 353, p. 411.

de ce dernier sel, qui doit se faire reconnaître en nageant comme une légère pellicule à la surface de la liqueur. Si l'on veut ensuite se débarrasser de ce petit excès de sulfate de quinine, on fait digérer la liqueur chaude avec du carbonate de baryte précipité, qu'on ajoute graduellement jusqu'à ce que la pellicule cristalline soit remplacée par une légère couche huileuse. On n'a plus qu'à évaporer et à faire cristalliser.

La formule de chlorate de quinine est :



Ce sel perd presque toute son eau de cristallisation par une exposition prolongée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ou à la température de 100° C. Ce sel cristallise en mamelons amorphes en apparence, mais formés d'aiguilles ou de prismes partant d'un point central et irradiant vers la circonférence amorphe.

Une solution aqueuse bouillante devient laiteuse par le refroidissement ; le sel se précipite en globules, qui, par le refroidissement, deviennent vitreux et finissent par se transformer en masses cristallines filiformes.

Le chlorate de quinine est très-soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout dans 78,5 parties d'eau froide à 15° 1/2 centigr. ; sa solubilité est augmentée par l'addition d'un acide énergique, même d'acide perchlorique en petite quantité. Le sel cristallise facilement dans l'alcool, où il est très-soluble.

Lorsqu'on le chauffe sur une spatule, il fond d'abord, puis s'enflamme avec une vivacité qui approche d'une explosion. Il se produit une flamme fuligineuse et il reste un résidu charbonneux. Le chlorate de quinine, additionné d'acide chlorhydrique et chauffé doucement, dégage du chlore. En ajoutant alors de l'ammoniaque en excès, il se développe la coloration verte connue.

**Sur quelques sels de thialdine, par MM. BRUSEWITZ
et CATHANDER (1).**

La thialdine, telle qu'on l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhydate d'ammoniaque forme des sels qui, en général, ne cristallisent pas et qui se décomposent facilement. Les sels acides éprouvent une décomposition particulière quand on les sèche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique ; les parois de ce vase se

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CXVIII, p. 215.

recouvrent de fines aiguilles que les auteurs supposent être du sulfure d'allyle formé d'après l'équation :



Iodhydrate de thialdine $C^6H^{13}AzS^2, IH$. — Il se sépare en petits prismes ou en lamelles, lorsqu'on mélange des solutions d'iodure de potassium et de sulfate de thialdine; il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout aisément dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

Bromhydrate de thialdine $C^6H^{13}AzS^2, HBr$. — Prismes rhomboïdaux droits. Ressemble au sel précédent.

Cyanhydrate de thialdine. — Lorsqu'on ajoute, en quantité suffisante du cyanure de potassium à du sulfate de thialdine, il se forme un précipité blanc en même temps qu'une couche oléagineuse qui surnage la liqueur; ce précipité et cette huile se prennent peu à peu en cristaux qu'on peut reprendre par l'éther pour les faire cristalliser de nouveau.

Sulfate acide de thialdine $C^6H^{13}AzS^3, H^2S-O^4$. — Une solution sulfurique renfermant un excès de thialdine se décompose par la chaleur. Les produits de décomposition sont nombreux; parmi eux se trouvent les aiguilles dont il a été fait mention plus haut, en même temps que du sulfate de thialdine. La solution évaporée dans le vide sec fournit le sel acide en gros prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *phosphate acide de thialdine* $C^6H^{13}AzS^2, H^3PO^4 + H^2O$ s'obtient comme le sulfate, et la solution se comporte à peu près de même. Il cristallise en fines aiguilles très-solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles à une température élevée. Lorsque l'on ajoute du phosphate de soude à une solution de sulfate de thialdine, on obtient un précipité blanc qui est de la thialdine libre.

L'*oxalate de thialdine* est probablement un sel acide; il se sépare en gros cristaux quadrangulaires; la solution se décompose facilement par l'évaporation.

Le *tartrate* forme de gros prismes.

L'acide acétique transforme la thialdine en un liquide oléagineux sans trace de cristallisation.

Lorsqu'on ajoute du sulfocyanure de potassium à du sulfate de thialdine, il se produit un précipité cristallin en même temps qu'un dégagement gazeux qui n'est dû ni à de l'acide carbonique ni à de l'hydrogène sulfuré.

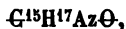
Recherches sur quelques alcaloïdes, par M. V. KLETZINSKY (1).

HYOSCYAMINE. — Pour purifier cet alcaloïde extrait des semences de croton, l'auteur a mélangé sa solution concentrée avec 1 partie de kaolin, 1 partie de charbon de bois et 2 parties de son (?) (*spodium-mehl*) et a exposé cette bouillie au soleil, en couches minces. Le résidu sec a été alors dissous dans l'éther, et le résidu de la distillation de la liqueur, après avoir été chauffé doucement jusqu'à fusion, a été repris par l'alcool pour le faire cristalliser.

L'analyse de cet alcaloïde a donné :

$$C = 79,2; H = 7,5; Az = 6,2; O = 7,1,$$

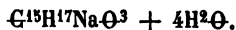
composition qui s'accorde avec la formule :



dont le poids moléculaire a été établi par l'analyse du chloraurate.

Par une ébullition prolongée avec de la soude, l'hyoscyamine dégage des vapeurs alcalines et la solution concentrée laisse déposer des cristaux prismatiques volumineux efflorescents, renfermant 21 p. % d'eau de cristallisation.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et leurs solutions ont une réaction alcaline et donnent avec l'acide chlorhydrique un précipité cristallin blanc se colorant en jaune à la lumière, et sublimable; la composition de ce précipité est celle de l'acide *santonique*; la combinaison sodique est du santonate de soude



On peut donc envisager l'hyoscyamine comme le nitrile de l'acide *santonique* :



SOLANINE. — L'auteur a obtenu une combinaison cristallisée de cet alcaloïde avec l'acide phosphorique; il conclut de l'analyse de cette combinaison et de celles de la solanine elle-même la formule :



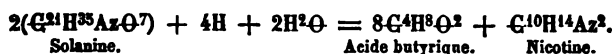
qui diffère de celle de MM. Zwenger et Kind.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, la solanine se dédouble en *acide butyrique* et en *nicotine*; cette dernière a été isolée par la distillation et l'agitation du produit distillé avec de l'éther; elle a été analysée

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 127.

ainsi que son chloroplatinate. Quant à l'acide butyrique, qui se forme en même temps, il se trouve dans le résidu de la distillation à l'état de butyrate de soude; sa nature a été établie par l'analyse des sels de baryte et d'argent.

L'auteur exprime ce dédoublement par l'équation :



Seulement, les quantités de produit obtenu n'ont pas répondu à cette équation.

Il se forme également de la nicotine dans la fermentation butyrique de la solanine.

BERBÉRINE. — La berbérine, soumise à la distillation avec de l'hypochlorite de soude, perd tout son azote à l'état de propylamine ou de triméthylamine. Le résidu renferme une substance organique jaune, douée de propriétés colorantes; c'est peut-être de l'acide morintannique.

Sur la fumarine, par M. J. FREUSS (1).

La fumeterre (*fumaria off.*) contient un alcaloïde, la *fumarine* qu'on en retire en épuisant la plante, desséchée, par l'eau bouillante aiguisée d'acide acétique; on précipite les liqueurs par du sous-acétate de plomb, et la liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, est alors additionnée d'acide sulfurique, puis d'une solution de métatungstate de soude.

Le précipité, lavé à l'acide sulfurique étendu, est alors mélangé avec de l'hydrate de plomb récemment précipité, et ce mélange, desséché au bain-marie, est épuisé par l'alcool bouillant. La liqueur alcoolique laisse par la distillation un mélange de résine et de fumarine; ce résidu est repris par de l'eau aiguisée d'acide acétique et la solution additionnée de sous-acétate de plomb; enfin, la liqueur filtrée est précipitée par la potasse après avoir été débarrassée de l'excès de plomb et évaporée en partie. Le précipité par la potasse est alors, après dessiccation, épuisé par le sulfure de carbone qui dissout la fumarine et l'abandonne par l'évaporation. On la purifie finalement en la transformant en chlorhydrate qu'on décompose alors par le carbonate de baryte, puis on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

La fumarine forme des prismes rhomboïdaux à 6 pans; elle est so-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 414.

luble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'alcool amylique, insoluble dans l'éther, ce qui la distingue de la corydaline, et peu soluble dans l'eau à laquelle elle communique pourtant une réaction alcaline et une saveur amère. L'acide azotique ne colore pas la fumarine, mais, par l'évaporation, la liqueur se colore en jaune brun et laisse un résidu d'un rouge brun dont la couleur devient plus foncée par l'addition de la potasse. Broyée avec une goutte d'acide sulfurique, la fumarine donne une coloration d'un violet foncé qui devient brune par l'addition d'un corps oxydant tel que l'acide azotique, le bichromate de potasse ou le cyanure rouge.

L'acétate de fumarine est solide et cristallise en aiguilles, ainsi que le chlorhydrate et le sulfate qui sont moins solubles. Le chloroplatinate et le chloraurate cristallisent en octaèdres.

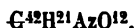
Sur la rhœadine, par M. O. HESSE (1).

On rencontre dans toutes les parties du *Papaver Rhœus* un alcaloïde particulier que l'auteur nomme *rhœadine*. Pour le préparer, on épuise la plante réduite en petits morceaux avec de l'eau chaude, on concentre à une douce chaleur, on sursature la dissolution légèrement acide avec du carbonate de soude et on agite à plusieurs reprises avec de l'éther. Le liquide éthéré est traité par une dissolution de bitartrate de soude qui s'empare de la rhœadine en se colorant en jaune; avec l'ammoniaque, il se forme un précipité volumineux, gris blanc, amorphe, qui se ramasse bientôt et devient cristallin. Ce dépôt est lavé avec de l'eau froide, séché, traité par l'alcool bouillant qui s'empare de matières colorantes, ainsi que d'un alcaloïde existant en petite quantité dans le *papaver* et qui paraît être de la thébaïne. La presque totalité de la rhœadine reste indissoute. Pour la purifier on la fait dissoudre dans l'acide acétique, on décolore par le noir animal et on ajoute de l'ammoniaque qui détermine un précipité blanc volumineux qui devient cristallin. On obtient des cristaux plus volumineux en versant la solution acétique dans l'alcool bouillant renfermant de l'ammoniaque.

La rhœadine se présente sous la forme de petits prismes blancs, presque insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool, l'eau, l'ammoniaque, le carbonate de soude et l'eau de chaux. Elle se dissout dans 1,280 parties d'éther à 18°C. La dissolution alcoolique bleuit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 145. [Nouv. sér., t. LXIV.] Novembre 1866.

à peine le papier de tournesol rouge. La rhœadine ainsi que sa solution dans les acides sont sans saveur et non vénéneuses. Elle fond à 232°C. en brunissant et en se volatilissant en partie. Elle se volatilise facilement dans un courant d'acide carbonique ; on l'obtient alors sous la forme de longs prismes blancs. Chauffée sur une lame de platine, elle fond et brûle ensuite facilement, sans laisser de résidu. Sa formule est



La rhœadine est soluble dans les acides, mais elle ne les neutralise pas. Les dissolutions s'altèrent au bout de quelque temps. Les acides chlorhydrique et sulfurique, moyennement concentrés, dissolvent l'alcaloïde en produisant une coloration pourpre ; étendus et en excès, ils donnent des liquides incolores. Les acides tartrique et acétique ont une action énergique.

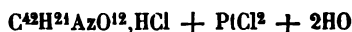
Lorsqu'on ajoute un alcali, la coloration pourpre disparaît, un acide la fait reparaitre (1).

Les acides sulfurique et azotique concentrés dissolvent la rhœadine en la décomposant ; avec le premier de ces acides, il se forme un liquide vert olive, avec le second une solution jaune.

L'acide chlorhydrique faible donne une solution incolore qui, avec l'acide tannique, fournit du tannate de rhœadine blanc amorphe insoluble ; avec le bichlorure de mercure il se forme un précipité blanc soluble dans l'eau de chlorhydrate de rhœadine combiné à du bichlorure de mercure.

La combinaison d'iodhydrate de rhœadine et d'iodure de mercure est un précipité jaune pâle insoluble dans les acides faibles.

La combinaison de chlorhydrate de rhœadine et de chlorure d'or est un précipité jaune floconneux, peu soluble dans les acides, fusible en une résine rouge. Le chloroplatinate :



(1) Ce pouvoir colorant est très-grand, car 1 partie d'alcaloïde traité par un acide colore en rouge pourpre 10000 parties d'eau légèrement acidulée, en rose intense 20000 parties et en rouge encore visible 800000 parties. Si l'on remarque que dans cette décomposition il ne se forme que 5 p. % environ de matière colorante, on voit que 1 partie de substance colore en réalité 16 millions de parties d'eau.

Cette réaction si sensible permet de constater la présence de la rhœadine, non-seulement dans toutes les parties du *Papaver rhœus*, mais aussi dans les capsules mûres du *Papaver somniferum* et dans l'opium. Pour un essai d'opium, on procède de la manière suivante : on prépare un extrait aqueux d'opium, on y ajoute du carbonate de soude ou un lait de chaux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité, on filtre et on agite la liqueur filtrée avec de l'éther ; au moyen d'acide sulfurique faible on enlève la rhœadine avec quelques autres substances. La solution prend la coloration rouge caractéristique, surtout à chaud. Une portion de

est un précipité jaune amorphe, assez soluble dans l'eau et dans les acides.

Rhœagénine. — Lorsqu'on met la rhœadine en contact avec des acides énergiques, il se forme, après un temps plus ou moins long, une dissolution d'un très-beau rouge pourpre et il se dégage de l'acide carbonique lorsqu'on fait bouillir. On décolore par du charbon animal; la solution renferme alors un nouvel alcaloïde : la *rhœagénine*; on précipite par l'ammoniaque et on purifie par une cristallisation dans l'alcool bouillant.

La rhœagénine se présente sous la forme de petits prismes blancs peu solubles dans l'éther, l'alcool, l'eau et l'ammoniaque, solubles sans coloration dans les acides, à l'exception de l'acide azotique concentré qui la décompose et produit une liqueur jaune. La solution alcoolique colore en bleu le papier de tournesol rougi. La rhœagénine est sans saveur, ses sels ont une saveur amère; elle fond à 223°C en un liquide incolore, qui bientôt brunit et se décompose. Elle n'est pas volatile; chauffée sur une lame de platine, elle fond, puis brûle avec une flamme éclairante. Sa composition est la même que celle de la rhœadine; elle est une base plus énergique que celle-ci et neutralise les acides.

Le sulfate de rhœagénine constitue une matière incolore ayant l'apparence d'un vernis, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool; elle a une réaction neutre et n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Le chromate est un précipité d'un beau jaune peu soluble dans l'eau.

Le chloromercurate de rhœagénine est un précipité blanc amorphe, soluble dans l'eau et les acides.

L'iodomercurate de rhœagénine est un précipité d'un jaune pâle, presque insoluble dans les acides minéraux dilués.

Le chloraurate de rhœagénine est une poudre jaune amorphe, insoluble dans les acides dilués.

Le chloroplatinate de rhœagénine $C^{42}H^{21}AzO^{12}, HCl + PtCl_2$ est un précipité jaune amorphe, soluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique.

La rhœadine comble une lacune dans la série des alcaloïdes de l'opium, ainsi que le font voir les formules suivantes :

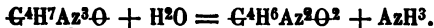
Morphine	$C^{34}H^{19}AzO^6$	Rhœadine	$C^{42}H^{21}AzO^{12}$
Codéine	$C^{36}H^{21}AzO^6$	Narcotine	$C^{44}H^{23}AzO^{14}$
Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^6$	Narcéine	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$
Papavérine	$C^{40}H^{21}AzO^8$		

rhœadine se trouve aussi dans le précipité formé par le carbonate de soude ou le lait de chaux et peut y être reconnue. On constate de cette manière qu'il n'y a que peu de rhœadine dans l'opium.

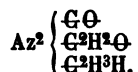
Sur la créatine et la créatinine, par M. C. NEUBAUER (1).

Action de la baryte sur la créatinine.—De la créatinine a été chauffée pendant 12 heures à 100° dans des tubes fermés avec une fois et demie son poids de baryte et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le tout à chaud. La liqueur provenant de la réaction, filtrée pour séparer le carbonate de baryte formé, et portée à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque produite, a été saturée exactement par l'acide sulfurique pour précipiter la baryte dissoute, puis évaporée jusqu'à cristallisation. On a séparé ainsi des cristaux transparents, assez bien formés, et il est resté finalement un résidu sirupeux incristallisable donnant par l'évaporation une masse amorphe et poisseuse.

Les cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur solution aqueuse concentrée est légèrement acide, elle ne précipite pas le chlorure de barium, l'acétate de plomb, l'azotate d'argent, le chlorure de calcium et le chlorure de zinc. Les cristaux fondent à 145° et se volatilisent sans décomposition; ils ne forment pas de combinaison avec la baryte, mais avec les oxydes d'argent et de mercure. Leur constitution est représentée par la formule $C^4H^6Az^2O^2$; ils prennent naissance d'après l'équation :



C'est un homologue de l'hydantoïne de M. Baeyer (glycolylurée); l'auteur le nomme *méthylhydantoïne*, et écrit sa formule :



Il est probable que l'homologue de la créatinine, la *glycocynamidine*, obtenue par M. Heintz à l'aide du glyocolle et de la cyanamide, traitée de même, donnerait l'hydantoïne. Il est possible aussi qu'en chauffant la sarcosine avec de l'urée il se forme de la méthylhydantoïne.

Combinaison argentique de la méthylhydantoïne $C^4H^5AgAz^2O^2$. — Une solution aqueuse concentrée de méthylhydantoïne dissout l'oxyde d'argent récemment précipité; par le refroidissement de la solution alcaline filtrée, la combinaison argentique se sépare en lamelles minces. Cette combinaison, traitée par l'iodure d'éthyle, ne donne pas de dérivé éthylé.

La combinaison mercurique forme de petits cristaux mamelonnés so-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 288. Mars 1866.

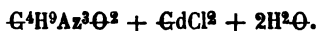
lubles dans l'eau. Cette solution, évaporée à chaud, se décompose en mettant du mercure métallique en liberté.

Action de la baryte sur la créatine. — D'après M. Liebig, la créatine se dédouble sous cette influence en urée et en sarcosine, mais il ajoute qu'il se forme un autre corps. Ce corps, d'après les analyses et les recherches de l'auteur, est de la méthylhydantoïne.

Quant à la masse amorphe qui se forme accessoirement dans l'action de la baryte sur la créatinine, l'auteur n'a pu en déterminer la nature, ce corps ne donnant aucun composé cristallisable.

L'auteur confirme l'assertion de M. Nawroki, que la créatine se transforme déjà partiellement en créatinine par la simple évaporation, au bain-marie, de sa solution aqueuse.

COMBINAISONS DE LA CRÉATINE AVEC LES SELS MÉTALLIQUES. — Lorsqu'on dissout à saturation de la créatine dans une solution concentrée et neutre de chlorure de cadmium chauffée vers 50°, une partie de la créatine se dépose de nouveau à l'état libre par le refroidissement, et la liqueur filtrée donne alors par l'évaporation lente de grands cristaux incolores qui sont une combinaison de *chlorure de cadmium et de créatine*,



Ces cristaux sont inaltérables à l'air; chauffés à 100°, ils perdent leur eau de cristallisation. Ils se dissolvent facilement dans l'eau chaude; mais par le refroidissement, il se sépare de la créatine puis, par évaporation, du chlorure de cadmium mélangé d'une petite quantité de sa combinaison avec la créatine.

Combinaison avec le chlorure de zinc $2\text{C}^4\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^2 + \text{ZnCl}^2$. — Elle s'obtient comme la précédente, et forme de petits cristaux qui se comportent avec l'eau comme la combinaison cadmique.

La créatinine se combine de même avec le chlorure de cuivre et avec l'azotate mercurique.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur le verre, par M. J. PELOUZE (1).

Le verre dont il est question dans la première partie de ce mémoire est formé de silice, de soude et de chaux. La soude est fournie par le

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 53 (1867).

carbonate ou par le sulfate. Dans le premier cas, la composition introduite dans les creusets est ordinairement la suivante :

Sable blanc	290
Carbonate de soude	100
Carbonate de chaux	50

Ce qui donne un verre composé de :

Silice	77,04
Soude	15,51
Chaux	7,41

Dans le second cas, le verre est fabriqué avec :

Sable blanc	270
Sulfate de soude	100
Carbonate de chaux	100
Charbon de bois	6 à 8

Ce qui fournit un verre formé de :

Silice	73,05
Soude	11,79
Chaux	15,16

Ces deux verres sont ceux qu'on fabrique dans les glacières de Saint-Gobain.

On peut élever la proportion de sable dans ces verres jusqu'à 400 parties au lieu de 270 et 290.

Voici la composition de deux de ces verres :

Silice	82,24
Soude	12,01
Chaux	5,75
	100,00
 Silice	 80,07
Soude	8,73
Chaux	11,20
	100,00

Le verre recuit dans une arche à une température un peu plus élevée que celle de la *carcasse*, a été trouvé entièrement opaque et dévitrifié ; il ressemblait à du biscuit de porcelaine.

Un verre à 350 parties de sable a été employé à faire une glace. Après le recuit, les parties reposant sur les points les plus chauffés de la *carcasse*, avaient subi un commencement de dévitrification annoncé par une teinte opaline. Les autres avaient conservé leur transparence. Ce dernier verre est beau, quoique légèrement opalin. Il donne un

spectre très-net ; il fournit un crown doué d'un faible pouvoir réfringent et par suite très-convenable pour les lentilles de microscope.

Verres à base d'alumine.

On rencontre l'alumine dans tous les verres parce qu'on se sert de creusets d'argile.

L'auteur a fabriqué un verre d'alumine de la composition la plus simple en fondant un mélange de cette base et de silice au moyen du carbonate de soude.

Les doses étaient :

Sable	250
Carbonate de soude.	100
Alumine pure et sèche	25

Il a été impossible d'obtenir un affinage complet, même après cent vingt heures de chauffe.

Le verre alumineux est blanc, transparent, d'une densité de 2,38. Il renferme :

Silice	75,00
Soude	17,40
Alumine	7,60
	100,00

On obtient des verres d'un travail plus facile en ajoutant de l'alumine à la composition suivante :

Sable	250
Carbonate de soude	100
Carbonate de chaux	50

Les quantités d'alumine ont varié de 30 à 100 parties.

Ces verres alumineux et calcaires sont sensiblement plus colorés que les verres alumineux non calcaires. Ce sont des crowns de faible pouvoir réfringent. Il semble qu'à mesure que les proportions d'alumine augmentent, l'indice de réfraction augmente et la dispersion diminue.

Contrairement à l'opinion généralement admise, l'alumine ne semble pas provoquer la dévitrification. Il est même certain que le verre à base de soude ou de chaux, contenant une forte proportion d'alumine, est beaucoup plus difficile à dévitrifier que le verre à glaces.

Verre magnésien.

La magnésie forme avec la silice et la soude un verre blanc qui ressemble au verre ordinaire.

On a obtenu un produit d'une belle fabrication en fondant ensemble,

Sable	250
Carbonate de soude	100
Magnésie	50

Ce verre a une densité de 2,47. Il est un peu moins fusible que le verre à glace. Il se dévitifie avec une grande facilité. En résumé, les verres magnésiens sont d'une dévitrification très-facile, et les calcaires magnésiens doivent être écartés de la composition des verres dont le travail nécessite des recuits plus ou moins fréquents.

Il y a, d'après l'auteur, une innombrable variété de verres, et il faut les considérer comme de simples mélanges de combinaisons définies.

Le verre, fabriqué dans un creuset de platine avec du marbre blanc, du sable de Fontainebleau lavé à l'acide chlorhydrique et du carbonate de soude pur, présente une teinte verdâtre excessivement faible mais sensible sous une épaisseur de quelques centimètres.

Ce verre, exposé au soleil pendant plusieurs mois d'été, n'a subi aucun changement apparent.

Le verre fabriqué industriellement dans des creusets d'argile avec des matières de premier choix présente une teinte verte plus sensible qu'il doit à l'oxyde de fer dont il est impossible d'éviter la présence. Le verre à vitres, plus ferrugineux que le verre à glaces, possède une teinte beaucoup plus verte. Tous ces verres, exposés au soleil, se colorent en jaune plus ou moins intense. Quelques heures d'exposition à un soleil ardent suffisent pour produire ce phénomène; si on ne s'en aperçoit pas toujours, cela tient à la minime épaisseur du verre. La tranche de certains carreaux de verre à vitre, examinée sous une épaisseur de quelques centimètres, semble, lorsque ces verres ont subi l'insolation, presque aussi jaune qu'un morceau de soufre.

« Je ne crois pas, dit le savant auteur, qu'il existe dans le commerce une seule espèce de verre qui ne change de nuance au soleil. »

Les verres qui ont jauni au soleil exposés ensuite à la chaleur du rouge sombre reprennent la légère nuance qu'ils avaient avant l'insolation. Une seconde exposition à la lumière reproduit la coloration. Ces phénomènes reparaissent indéfiniment. La lumière diffuse ne produit pas cette coloration; une température de 300 à 350 degrés ne décolore pas le verre.

Suivant M. Pelouze, il y a dans le verre qui jaunit au soleil du protoxyde de fer et du sulfate de soude. A la lumière il se forme du peroxyde de fer et du sulfure de sodium. La chaleur opère une réaction inverse.

En effet, il suffit d'une trace, pour ainsi dire impondérable, de sulfure pour colorer le verre en jaune. Or l'analyse indique la présence d'une proportion sensible de sulfure dans le verre jauni au soleil, tandis que les réactifs n'en décèlent pas la plus petite quantité dans les mêmes verres avant leur insolation.

On peut se demander la raison pour laquelle les verres colorés par la réduction du sulfate ou par l'introduction directe d'un sulfure dans la masse résistent à une chaleur égale ou supérieure à celle qui provoque la décoloration d'un verre jauni par le soleil. La réponse est la suivante : dans le verre jauni à une haute température par la réduction des sulfates, le fer se trouve à l'état de protoxyde qui ne peut pas réagir sur les sulfures, tandis que le verre jauni au soleil est peroxydé et propre, par conséquent, à changer le sulfure en sulfate lorsqu'on expose ce verre à l'action de la chaleur.

Faraday a signalé, en 1824, dans certains verres à vitres, une coloration pourpre qui à la longue devient très-intense.

Cette coloration est due à l'emploi d'un excès de peroxyde de manganèse dans la fabrication du verre. Cette coloration améthyste disparaît au rouge sombre et reparait au soleil. Elle semble due à ce que le peroxyde de fer cède une partie de son oxygène au protoxyde de manganèse qui deviendrait MnO^3 ou Mn^2O^3 .

Le recuit du verre, c'est-à-dire l'action d'une température rouge sombre, produirait une réaction inverse qui expliquerait la décoloration. On aurait :



Cependant cette théorie laisse sans explication le fait suivant : le verre au manganèse, qui devient violet au soleil et qui se décolore par le recuit, puisé dans un creuset, présente une couleur améthyste si on le trempe en le refroidissant subitement, ou, ce qui revient à peu près au même, si on ne le recuit pas.

Existerait-il entre le terme de la fusion du verre et celui de son recuit une température intermédiaire qui produirait sur le verre le même effet que la lumière solaire ?

Sur le verre, par M. BONTEMPS (1).

Il résulte du travail de M. Pelouze que les phénomènes de dévitrification sont dus surtout, toutes choses égales d'ailleurs, à de fortes pro-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 228 (1867).

portions de silice, car en augmentant la proportion de silice, ce savant a rendu le verre d'une dévitrification plus facile. Or M. Bontemps ne croit pas que la silice en soit la principale cause, mais il attribue cet effet à la chaux, et il se base sur ce fait que, lorsque le fabricant de verres à vitres ou à bouteilles remarque dans son travail une tendance à la dévitrification, il ne diminue pas la proportion de silice, mais il diminue la quantité de chaux. A égalité de proportion de chaux, le verre le plus chargé de silice est le plus facilement dévitrifiable, mais le principe de cette dévitrification réside dans la chaux, et l'auteur est convaincu que si M. Pelouze s'était servi d'une composition au carbonate de soude contenant une faible dose de chaux ou n'en renfermant pas du tout, et qu'il eût augmenté successivement la proportion de silice, il aurait eu un verre plus rebelle à la fusion, mais il n'aurait pas obtenu un verre opalescent.

Au sujet de la coloration du verre en jaune, sous l'influence des rayons solaires, M. Bontemps rappelle que les verres du commerce contiennent presque toujours de l'oxyde de manganèse, et il se demande si cette coloration ne pourrait pas être attribuée à cet oxyde de manganèse. A l'appui de cette supposition, il cite le fait suivant :

« Lorsque Fresnel préluda par les premiers appareils pour feux de ports, à ces phares puissants que le navigateur rencontre aujourd'hui sur tous les points du globe, il me demanda de lui fabriquer pour ses lentilles à échelons un verre plus blanc que celui des vitres ordinaires. J'employai une composition analogue à celles des glaces, savoir : 100 de sable blanc, 40 de carbonate de soude, 25 de craie de Meudon, et je ne manquai pas d'y ajouter une petite dose de manganèse (environ 2 millièmes). Le verre parut satisfaisant, mais bientôt Fresnel me signala un fait qui se produisait dans les verres que je lui avais fournis ; les prismes exposés dans les appareils prenaient une teinte jaune, et pour me prouver que c'était sous l'influence de la lumière, Fresnel brisa un prisme en deux, enferma l'un des fragments et exposa l'autre aux rayons du soleil. Il m'envoya au bout de peu de temps, par M. Tabouret, conducteur des ponts et chaussées, les deux fragments dont l'un n'avait pas changé de couleur, et dont l'autre était déjà d'une nuance jaune assez intense...

Je fis alors du verre avec les mêmes matières, employées dans les mêmes proportions, mais en supprimant seulement l'oxyde de manganèse. J'en envoyai quelques prismes à Fresnel qui les soumit à l'insolation pendant le même temps, et me dit que ce verre n'avait pas subi la moindre altération.

L'observation de Faraday sur des verres renfermant du manganèse que l'insolation colorait en violet, semble contredire le fait précédent; l'auteur pense que les verres sur lesquels Faraday avait expérimenté étaient, ou du cristal, ou un verre ayant la potasse pour fondant, car tous les verres blancs qu'il a vu devenir violets par l'insolation, étaient à base de potasse, tandis que les verres devenant jaunes étaient à base de soude.

Sur le verre, par M. CLEMANDOT (1).

L'auteur, qui a dirigé avec tant d'habileté jusqu'à cette année la cristallerie de M. Maës, ayant cherché pour les besoins de l'optique à fabriquer un crown de composition très-simple, fit un verre exclusivement composé de silice et de soude, avec un très-grand excès de silice. La masse fondit complètement à une très-haute température. Il retira alors un morceau de verre transparent et inaltérable qu'il conserva plus de dix ans. Mais la masse de verre laissée dans le creuset se dévitrifia par le refroidissement d'une manière complète et fournit une matière opaque, blanche, ressemblant au feldspath. Celle-ci, abandonnée à l'air, absorba l'humidité, se détruisit comme un sel de soude ordinaire, tandis que le verre refroidi brusquement était resté parfaitement intact.

Donc un verre peut se dévitrifier lors même qu'il ne contient pas de chaux.

Un verre est d'autant plus solide, d'autant plus inaltérable à l'air, qu'il est plus complexe, c'est-à-dire qu'il contient un plus grand nombre de bases différentes dans sa constitution.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 415 (1867).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 17 MAI 1867.

Présidence de M. Debray.

M. CHANCEL, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier, est élu membre non résidant.

M. JULLIEN, ingénieur civil, adresse une brochure ayant pour titre : *A propos de verres.*

M. GRIMAUX communique les résultats de ses recherches sur les dérivés bromés de l'acide gallique. L'auteur a obtenu les acides gallique, monobromé et dibromé.

M. DEBRAY rend compte de la préparation du *glucinium* que l'on peut voir à l'Exposition universelle parmi les produits de la fabrique de M. MÉNIER. Ce métal a été produit à l'état malléable par M. MÉNIER, en chauffant avec du sodium un mélange de chlorure de glucinium anhydre et de fluorure double de glucinium et de potassium, et en employant à cet effet des creusets en alumine pure.

M. Charles LAUTH expose ses recherches sur la *diméthylaniline* et l'hydrate de *triméthylphényl-ammonium*; la diméthylaniline qui se produit dans la préparation de la méthylaniline se transforme facilement en violet sous des influences oxydantes ou par la décomposition de ses sels (1).

SÉANCE DU 7 JUIN 1867.

Présidence de M. Debray.

M. DÉRÉRAIN fait hommage à la Société d'un exemplaire de l'*Annuaire scientifique*, pour l'année 1866, qu'il publie avec divers collaborateurs.

(1) La note de M. Ch. Lauth a été publiée dans le fascicule de mai dans ce volume du *Bulletin*, p. 448; elle avait été adressée au comité de rédaction dans les premiers jours d'avril dernier.
(*Rédact.*)

M. DEHÉRAIN passe rapidement en revue les principaux articles de cette publication.

M. DEHÉRAIN offre ensuite à la Société une brochure imprimée intitulée : *Notions préliminaires de chimie*, par MM. DEHÉRAIN et TISSANDIER.

M. E. MONIER présente un hygromètre à cheveu d'une disposition particulière. (*Voir plus bas.*)

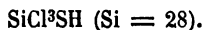
M. DEBRAY présente, au nom de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN, une note sur le dosage du cuivre.

M. DEHÉRAIN rend compte des expériences qu'il a faites à Grignon sur l'emploi des sels de potasse en agriculture.

M. CH. FRIEDEL a examiné en collaboration avec M. LADENBURG le chlorosulfure de silicium, découvert par M. ISIDORE PIERRE.

Les nouvelles analyses faites par les auteurs les conduisent à admettre la présence de l'hydrogène comme élément constituant dans le composé précité.

Sa formule serait :



Avec l'alcool on obtient un corps sulfuré qui paraît renfermer :



Le brome réagit vivement avec dégagement d'acide bromhydrique; il y a sans doute formation de bromochlorure de silicium :



M. JUNGERLEICH présente quelques considérations sur les points d'ébullition et les volumes moléculaires des dérivés chlorés de la benzène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un hygromètre à cheveu portatif, par M. ÉM. MONIER.

Mon hygromètre, qui est construit par M. Naudet, à Paris, ressemble à un petit baromètre métallique, quant à la forme extérieure. A l'intérieur, se trouve un cheveu portant sur trois poulies disposées aux sommets d'un triangle que dessine le cheveu lorsqu'il est tendu; l'un des bouts, avant de passer sur la première poulie, est fixé à une petite vis de tension, et l'autre bout, après avoir abandonné la troisième poulie, passe sur une poulie centrale qui fait mouvoir l'aiguille du cadran

extérieur et vient se fixer sur un petit ressort en fil d'acier, dont la tension ne doit pas dépasser 0^{rr},3, pour que le cheveu ne perde point de son élasticité.

La graduation du cadran se fait en plaçant l'appareil d'abord sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique concentré, et marquant zéro au point fixe où l'aiguille reste stationnaire, et 100 au point où l'aiguille s'arrête, l'appareil séjournant dans une atmosphère saturée d'humidité. L'intervalle compris entre ces deux points est divisé, comme dans l'hygromètre de Saussure, en 100 parties égales. L'appareil est percé, sur son pourtour, de petites ouvertures permettant à l'air de s'introduire facilement à l'intérieur; enfin le cheveu qui doit fonctionner dans l'appareil a été préalablement dégraissé au moyen de l'éther rectifié en prenant les précautions indiquées par M. Regnault. Tous les hygromètres ainsi construits sont, à une ou deux divisions près, comparables entre eux.

Sur une nouvelle méthode pour reconnaître le brome et l'iode dans la même solution, par M. PÉRISSON.

Il y a déjà quatre ou cinq ans que j'ai trouvé une méthode très-simple pour reconnaître la présence de l'iode et du brome dans une eau minérale, ou dans toute autre solution saline, méthode qui m'a été souvent fort utile, surtout lorsqu'il s'agissait de reconnaître le brome dans une solution qui contenait en même temps de l'iode et du chlore. Si je ne l'ai pas publiée plus tôt c'est que j'espérais rendre cette méthode utile pour les déterminations quantitatives, aussi bien que pour l'analyse qualitative.

On sait depuis plusieurs années que le sulfure de carbone constitue un réactif fort sensible pour l'iode, qu'il dissout avec une couleur pourpre-violacé magnifique; on sait aussi que le brome donne au sulfure de carbone une teinte jaune orange foncé. Or, j'ai trouvé que dans une solution qui contient en même temps de l'iode, du brome et du chlore on peut mettre en liberté successivement les deux premiers par l'action du chlore, de manière à donner à une certaine quantité de sulfure de carbone d'abord la coloration due à l'iode, ensuite celle qui caractérise le brome. L'opération est extrêmement sensible et permet de reconnaître les moindres traces d'iode et de brome. Si ces deux corps sont présents en quantité un peu notable, il faut diluer le liquide considérablement avant d'y introduire les réactifs.

Je prends un tube d'environ 2 pieds de long et d'un demi-pouce de large. Dans celui-ci je place la solution (ou l'eau minérale); j'ajoute

ensuite une quantité de sulfure de carbone telle qu'en arrivant au fond du tube elle occupe environ un volume d'un pouce cube. La solution doit être ensuite acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute, par petites quantités à la fois, une solution de chlorure de chaux (on peut aussi employer une solution faible chlorhydrique de soude). Après chaque addition de quelques gouttes d'hypochlorite, on bouche le tube avec le pouce de la main gauche et on le retourne plusieurs fois, de manière que le sulfure de carbone traverse le liquide dans toutes ses parties et se réunisse ensuite au fond où l'on observe sa teinte. Bientôt la coloration due à l'iode se manifeste, devient d'abord plus intense, ensuite, par de nouvelles additions d'hypochlorite, de plus en plus faible. Elle finit par disparaître, et à ce même instant la coloration due au brome se manifeste à son tour. Lorsque le liquide ne contient pas de brome, on n'observe plus aucune coloration.

La réaction qui a lieu dans ces circonstances paraît être la suivante : Le chlore dégagé par l'hypochlorite met d'abord l'iode à nu, lequel est dissous par le sulfure de carbone ; le chlore qu'on ajoute ensuite réagit sur l'iode ainsi dissous pour former du pentachlorure d'iode qui se dissout dans le liquide, et le sulfure de carbone perd sa teinte graduellement et complètement. Un peu plus de chlore agit ensuite sur les bromures, et le sulfure de carbone prend alors la coloration due au brome. Finalement, en ajoutant toujours du chlore, cette dernière teinte s'affaiblit et disparaît à son tour ; le sulfure de carbone reste cependant assez souvent légèrement jaunâtre en présence d'un excès de chlore.

Théoriquement, rien ne paraît plus facile que de rendre cette méthode utile en analyse *quantitative* ; cependant, dans la pratique, on rencontre plusieurs difficultés que je discuterai peut-être une autre fois.

**Nouveau procédé de dosage du cuivre,
par M. LECOQ de BOISBAUDRAN.**

Ayant eu l'occasion d'analyser fréquemment des mélanges formés de sulfate de cuivre et de l'un des sulfates suivants :



j'ai dû faire choix d'un procédé qui réunit l'exactitude à une exécution facile et rapide. La précipitation du cuivre à l'état métallique par un poids connu de zinc est, je crois, l'une des meilleures méthodes qui aient été proposées pour séparer le cuivre des métaux précités.

Ce procédé présente cependant quelques défauts assez considérables, tels que : 1° l'introduction dans la liqueur d'une quantité souvent très-grande de sel de zinc dont le dosage ultérieur complique l'analyse et augmente les chances d'erreur; 2° la grande difficulté qu'éprouvent les chimistes à se procurer du zinc *pur*, ne laissant aucun résidu après son attaque par les acides et ne contenant ni fer ni autres métaux qui puissent passer dans la liqueur (1).

C'est pour éviter ces inconvénients que j'ai essayé d'appliquer au dosage du cuivre sa réduction à l'état métallique, au moyen d'un courant voltaïque. Je suppose que ce qui a empêché jusqu'ici d'appliquer l'électricité à la séparation du cuivre, c'est la crainte qu'il ne se déposât en même temps de petites quantités d'autres métaux. L'expérience m'a prouvé que, pour les métaux précédemment cités, cette cause d'erreur n'existe pas, pourvu que la liqueur soit légèrement acide.

L'intensité du courant électrique, la concentration des liqueurs, leur acidité, leur température, peuvent varier dans des limites fort étendues sans que l'analyse perde de son exactitude.

Loin qu'il se dépose des traces de zinc, de fer, de nickel, etc., en même temps que le cuivre, il arrive presque toujours qu'il reste quelques traces de cuivre dans la liqueur, surtout lorsque celle-ci est étendue. Il est même bon, lorsqu'on tient à obtenir une exactitude rigoureuse, de redissoudre les oxydes de zinc, de nickel, etc., dans quelques gouttes d'acide et de les soumettre une seconde fois à l'action de l'électricité; on obtient généralement ainsi une petite correction à ajouter au cuivre déjà trouvé et à déduire de l'oxyde en question (2).

La réduction du cuivre se fait dans un creuset de platine qu'on met en communication avec le pôle négatif d'une pile de deux éléments Bunsen; on recouvre le creuset d'un, ou mieux, de deux verres de montre percés à leur centre d'une ouverture par laquelle on introduit un petit demi-cylindre formé d'une feuille de platine que l'on met en

(1) Du zinc vendu comme *pur* par deux des principaux fabricants de produits chimiques de Paris m'a donné des erreurs de 0,7 à 0,9 p. $\%$ sur la quantité d'oxyde calculée. Les échantillons de zinc laissaient en outre un résidu notable après leur traitement par HCl ou SO^3 . Or lorsque, comme il m'est arrivé plusieurs fois, on est obligé d'introduire 0,60 ou 0,80 d'un tel zinc dans une liqueur qui ne contient déjà que 0,02 ou 0,03 de ZnO , l'erreur totale portant entièrement sur ces 2 ou 3 centigrammes de ZnO , peut facilement atteindre 15 ou 20 p. $\%$.

(2) Cette correction est, du reste, nécessaire dans les analyses rigoureuses, parce qu'il est très-difficile d'éviter qu'il ne s'oxyde un peu de cuivre pendant les lavages.

communication avec le pôle positif de la pile. On fait passer le courant pendant deux ou trois heures, ou plus longtemps si la solution est étendue.

Lorsque l'intensité du courant n'est pas exagérée, on obtient le cuivre sous la forme d'une couche adhérente, bien plus facile à laver que la poudre obtenue par la précipitation au moyen du zinc.

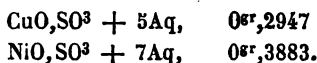
On dessèche le cuivre dans l'hydrogène en chauffant le creuset avec la lampe à alcool.

Pour montrer le degré d'exactitude de la méthode, voici les résultats de quelques analyses faites *à dessein* sans précautions particulières. En opérant avec beaucoup de soin, on obtiendrait des résultats encore plus exacts.

I

Cuivre-Nickel.

On a fait dissoudre :



On a traité la liqueur acide par l'électricité ; on a précipité par NaO caustique et on a recherché dans NiO les traces de cuivre échappées à la première action de l'électricité.

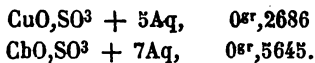
On a ainsi obtenu :

	Trouvé.	Calculé.	
Cu {	1 ^{er} dosage	0 ^{gr} , 0745	
	Correction +	0 ^{gr} , 0006	
		0 ^{gr} , 0751	
		0 ^{gr} , 0750	Excès 0 ^{gr} , 0001
NiO {	1 ^{er} dosage	0 ^{gr} , 1040	
	Correction —	0 ^{gr} , 0007	
		0 ^{gr} , 1033	
		0 ^{gr} , 1035	Perte 0 ^{gr} , 0002

II

Cuivre-Cobalt.

On a fait dissoudre :



On a fait passer le courant électrique plus longtemps que dans l'expérience précédente, mais on n'a pas dosé les traces de cuivre échap-

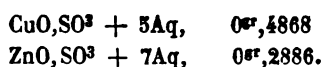
pées à l'action réductrice de l'électricité et reconnues qualitativement dans le résidu du premier traitement.

	Trouvé.	Calculé.	
Obtenu : Cu	0 ^{gr} ,0681	0 ^{gr} ,0684	Perte 0 ^{gr} ,0003
Cobalt non dosé.			

III

Cuivre-Zinc.

On a fait dissoudre :



On a recherché le cuivre dans le ZnO qui avait été précipité par NaO,CO², puis calciné.

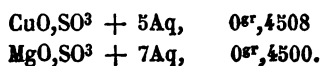
Obtenu :

	Trouvé.	Calculé.	
Cu { 1 ^{er} dosage	0 ^{gr} ,1231		
	Correction + 0 ^{gr} ,0005		
	0 ^{gr} ,1236	0 ^{gr} ,1239	Perte 0 ^{gr} ,0003
ZnO { 1 ^{er} dosage	0 ^{gr} ,0817		
	Correction - 0 ^{gr} ,0006		
	0 ^{gr} ,0811	0 ^{gr} ,0815	Perte 0 ^{gr} ,0004

IV

Cuivre-Magnésium.

On a fait dissoudre :



On a recherché le cuivre dans la liqueur magnésienne en la concentrant et la soumettant une seconde fois à l'action du courant électrique, sans précipitation préalable de la magnésie.

Obtenu :

	Trouvé.	Calculé.	
Cu { 1 ^{er} dosage	0 ^{gr} ,1140		
	Correction 0 ^{gr} ,0004		
	0 ^{gr} ,1144	0 ^{gr} ,1147	Perte 0 ^{gr} ,0003

Magnésie non dosée.

La nouvelle méthode, très-avantageuse pour la séparation du cuivre d'avec le nickel, le magnésium, le cobalt et le zinc, l'est beaucoup moins pour l'analyse des mélanges de sels de fer et de cuivre, parce que le fer, qui est maintenu en partie à l'état de sel de peroxyde par l'oxygène au pôle positif, attaque rapidement le cuivre métallique en présence de l'acide sulfurique, ce qui fait qu'on est obligé de séparer ensuite du fer, par les procédés ordinaires (1), la petite quantité de sel cuivrique dissoute.

Si les solutions ne contenaient que des traces de cuivre associées à une forte proportion de sels des autres métaux, la méthode cesserait d'être applicable directement avec avantage, mais elle rendrait encore des services en permettant de doser très-exactement le cuivre qu'on aurait simplement *concentré*, par les procédés ordinaires, dans une petite portion des autres oxydes.

Si les combinaisons à analyser n'étaient pas à l'état de sulfates, il faudrait les y ramener avant de les traiter par l'électricité; il faut surtout éviter avec soin la présence de HCl ou des chlorures qui ne manqueraient pas de dégager du chlore et attaqueraient le platine de l'électrode positive.

**Sur un mercaptan silicique, par MM. C. FRIEDEL
et A. LADENBURG.**

Après les recherches que nous avons faites sur le *silicichloroforme* et sur ses dérivés (2), le chlorosulfure de silicium, découvert par M. Isidore Pierre (3), se présentait comme le seul composé volatil du silicium dont la constitution parût en désaccord avec la tétratomicité et avec le nouveau poids atomique de cet élément. Le savant chimiste qui avait obtenu ce produit, en petite quantité à la vérité, lui avait assigné la formule SiCl_2S ($\text{Si} = 21$, $\text{S} = 16$), et avait appuyé ces rapports par la détermination de la densité de vapeur qu'il avait trouvée correspondant à une condensation en trois volumes, telle qu'on l'admettait alors pour le chlorure de silicium. Il considérait les résultats qu'il avait obtenus comme appuyant la formule SiO_3 de la silice.

Nous nous sommes proposé d'étudier ce produit intéressant, et nous en avons préparé une quantité suffisante en suivant exactement les

(1) Par exemple, au moyen du procédé de M. Löwe qui consiste à précipiter plusieurs fois le fer par l'ammoniaque et à doser le cuivre dans les eaux de lavage.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 322 (1867).

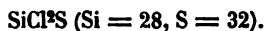
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XXIV, p. 286.

indications de M. I. Pierre, c'est-à-dire en amenant à fleur du liquide un courant d'hydrogène sulfuré sec, dans un vase renfermant du chlorure de silicium et en communication lui-même avec un tube en porcelaine chauffé au rouge vif. L'appareil se terminait par deux tubes en U plongeant dans un mélange réfrigérant. Comme l'avait fait observer M. I. Pierre, la préparation du composé en question est extrêmement longue et pénible, et il nous a fallu huit journées de travail et l'emploi de 250 grammes environ de chlorure de silicium pour recueillir, dans les tubes en U, 85 grammes de liquide. Ce liquide s'est séparé comme il suit après cinq distillations fractionnées :

De 59 à 66° on a recueilli	35 grammes.
De 66 à 90° —	10 —
De 90 à 95° —	5 —
De 95 à 97° —	20 —
De 97 à 100° —	5 —
Au-dessus de 100° —	10 —

Des distillations ultérieures ont encore ramené entre les limites de 95 à 97° la plus grande partie de ce qui passait entre 90 et 95° et au-dessus de 97°. La première portion était formée de chlorure de silicium presque pur; la portion comprise entre 95 et 97° constituait évidemment le composé cherché, dont elle présentait, au reste, les propriétés. Avec l'eau, elle se décomposait en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et de la silice; exposée à l'air humide, de limpide qu'elle était, elle devenait louche en exhalant une odeur d'hydrogène sulfuré et en répandant des fumées blanches. Les dernières portions étaient mélangées de soufre et peut-être de sulfure de silicium, qui élevaient leur point d'ébullition. Nous ajoutons immédiatement que le tube de porcelaine renfermait, après avoir servi à plusieurs opérations, une proportion notable de sulfure de silicium.

En raison de la tétratomicité du silicium, et en tenant compte de la volatilité assez grande du produit, il nous semblait probable que le chlorosulfure eût une composition répondant à la formule



Il aurait été l'analogue de l'oxychlorure de carbone CCl_2O et d'un corps CCl_2S obtenu par M. Kolbe par l'action du chlore sur le sulfure de carbone. Mais nos prévisions ne se sont pas réalisées, et en faisant l'analyse du liquide, nous avons trouvé que le silicium, le chlore et le soufre y étaient contenus dans les rapports atomiques de 1 : 3 : 1.

Les rapports ne pouvaient s'accorder avec la tétratomicité du silicium qu'en doublant la formule, ce qu'il était difficile de faire à cause de la volatilité du produit. Nous avons été conduits ainsi à supposer la présence d'un atome d'hydrogène dans le corps analysé, hydrogène qui, en saturant la moitié de l'atome de soufre et laissant l'autre moitié libre pour saturer la quatrième atomicité de silicium, ferait rentrer le produit dans la loi ordinaire des composés siliciques. Nous avons constaté qu'il en est ainsi en effet, et que la véritable formule du corps regardé comme un chlorosulfure de silicium est bien SiCl_3SH . C'est donc un *chlorosulphhydrate de silicium*.

Nous allons indiquer maintenant les procédés d'analyse que nous avons employés.

Le silicium et le soufre (analyses II, III, IV) ont été dosés en chauffant une quantité pesée du produit avec de l'acide azotique concentré dans un tube scellé, suivant la méthode de M. Carius. L'ampoule introduite fermée dans le tube y était brisée après la fermeture du tube. Le contenu du tube était recueilli, après la réaction, dans une capsule de platine et évaporé à siccité au bain-marie, après avoir été saturé par l'ammoniaque. La silice et les fragments de l'ampoule étaient recueillis sur un filtre, puis calcinés et pesés. En déduisant du poids total le poids de l'ampoule, on avait celui de la silice. Le soufre était dosé, comme d'ordinaire, dans le liquide filtré.

Pour doser le chlore, on a remplacé l'acide azotique par une solution étendue d'ammoniaque; on a opéré de même que précédemment, mais sans chauffer le tube. On a eu ainsi en même temps la silice.

Quant à l'hydrogène, la quantité qui en est contenue dans le composé étudié est si faible qu'il fallait des précautions particulières pour le doser et surtout pour s'assurer de sa présence d'une manière indubitable. Nous avons tenu à l'isoler à l'état gazeux, et nous y sommes arrivés en décomposant le chlorosulphhydrate de silicium par le cuivre réduit.

Nous avons fait cette décomposition en introduisant une ampoule renfermant une quantité pesée du produit et fermée par un bouchon de cire, dans un tube disposé comme pour un dosage d'azote par le procédé de M. Dumas. Le tube renfermait, au fond, une colonne de deux décimètres environ de carbonate de plomb; puis une colonne de cuivre métallique, l'ampoule, et une nouvelle colonne plus longue de cuivre. Le carbonate de plomb et le cuivre réduits avaient été soigneusement desséchés. On a commencé par chauffer le carbonate de plomb en faisant le vide à l'aide de la pompe, de manière à expulser

entièrement l'air. On a ensuite chauffé le cuivre au rouge, puis on a fait fondre le tampon de cire et on a volatilisé lentement le liquide. Quand le tube a été chauffé dans toute son étendue, on l'a balayé avec un courant d'acide carbonique. Il s'était accumulé alors dans l'éprouvette renversée sur le mercure une certaine quantité d'un gaz non absorbable par la potasse, qu'on a analysé et qui s'est trouvé composé d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

La présence de l'oxyde de carbone n'a rien qui puisse surprendre, l'hydrogène réduisant l'acide carbonique au rouge et mettant en liberté un volume d'oxyde de carbone égal au sien; et, en effet, pendant la décomposition de la substance, il s'était déposé une petite quantité d'eau à l'extrémité froide du tube. Une petite partie de l'oxyde de carbone pouvait provenir aussi de l'action du silicium sur l'acide carbonique; mais cette proportion ne pouvait être que très-faible, car, en ne tenant compte que de l'hydrogène libre, on arrive pour la proportion de cet élément contenu dans le chlorosulfhydrate, à un chiffre inférieur au chiffre théorique, mais peu éloigné. En ajoutant la quantité d'hydrogène qui correspond à l'oxyde de carbone, on arrive à un chiffre un peu supérieur, mais encore peu éloigné.

Cette analyse a été vérifiée par une combustion faite avec l'oxyde de cuivre par le procédé ordinaire, mais en opérant sur plus d'un gramme de matière. Le résultat obtenu s'accorde entièrement avec la théorie.

Analyses :

I. Matière employée, 0^{gr},374. Silice, 0^{gr},136. Chlorure d'argent, 0^{gr},9564.

II. Matière, 0^{gr},3335. Silice, 0^{gr},1205.

III. Matière, 0^{gr},3955. Sulfate de baryte, 0^{gr},5535.

IV. Matière, 0^{gr},3295. Silice, 0^{gr},1155. Sulfate de baryte, 0^{gr},458.

V. Matière, 0^{gr},4715. Volume du gaz, 40^{cc} à la température de 16° et sous la pression de 759 millim.

Analyse du gaz : Volume employé, 20 divis. Air ajouté, 56. Contraction après détonation, 22. Absorption par la potasse, 8 divis. Les 8 divisions d'acide carbonique correspondent à 8 divisions d'oxyde de carbone, et ont consommé, pour se former, 4 divisions d'oxygène en produisant une contraction de 4 divisions. Il reste donc 18 divisions pour la contraction due au mélange d'hydrogène et d'oxygène, ce qui donne 12 pour l'hydrogène. Les 20 divisions renferment donc 12 divisions d'hydrogène et 8 d'oxyde de carbone.

VI. Matière, 1^{gr},2935. Eau, 0,0675.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie.
Si	16,96	16,86	»	16,36	»	»	16,71
S	»	»	19,21	19,09	»	»	19,10
Cl	63,24	»	»	»	»	»	63,57
H	»	»	»	»	0,43-0,71	(1) 0,59	0,59

La densité de vapeur s'accorde avec les résultats des analyses précédentes. Elle a été trouvée de 5,78. La théorie exige 5,83.

Voici les données de l'expérience :

Poids de la matière, 0^{gr},3483.

Température du bain d'huile, 167°,5.

Volume de la vapeur, 92^{cc}.

Hauteur du mercure dans la cloche, 143 millim.

Hauteur barométrique, 759,7 millim.

Température extérieure, 16°.

Le chlorosulphhydrate de silicium réagit sur l'alcool absolu à la façon du chlorure de silicium, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Mais la réaction ne s'arrête pas là, et même en n'employant que trois molécules d'alcool pour une de chlorosulphhydrate, on trouve que le produit, au lieu d'être formé du corps $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{SH}$ qui devrait prendre naissance, renferme en même temps de l'éther silicique $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^4$ provenant de la réaction d'une partie de l'alcool sur le composé



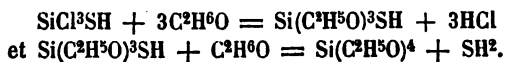
Les deux corps paraissent bouillir à peu près à la même température ; il n'y a pas eu moyen de les séparer par distillation, et en analysant un produit qui avait distillé entre 165 et 168° (l'éther silicique bout à 165°,5), nous y avons trouvé 11,7 p. ^o/_o de soufre. Le corps $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{SH}$ devrait en renfermer 16,32 p. ^o/_o.

Lorsqu'on met ce liquide en contact avec un léger excès d'alcool absolu, on constate que le mélange s'échauffe et qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Le tube ne renferme plus, une fois qu'on a distillé l'alcool, que du silicate d'éthyle bouillant de 166 à 168°.

On a dosé le silicium dans ce silicate et on y a trouvé 13,04 de silicium. La théorie exige 13,46.

Matière employée, 0^{gr},343. Silice, 0^{gr},095.

La réaction du chlorosulphhydrate de silicium sur l'alcool peut donc être exprimée par les deux équations



(1) Suivant que l'on ne tient compte que de l'hydrogène, ou de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Il est possible qu'en répétant l'expérience avec un grand excès de chlorosulphhydrate de silicium, on parvienne à isoler le composé



à l'état de pureté.

Chlorobromure de silicium. — Lorsqu'on verse goutte à goutte du brome sec dans du chlorosulphhydrate de silicium, on voit se produire une vive réaction, avec un abondant dégagement d'acide bromhydrique. C'est la manière la plus facile de mettre en évidence la présence de l'hydrogène dans le composé de M. I. Pierre. Quand on a ajouté environ 3 atomes de brome, le liquide se colore. On arrête alors et on distille. Les premières parties passent un peu avant 80°; elles sont colorées par du brome. On les agite avec une petite quantité de mercure et on les redistille. Après trois distillations, la plus grande partie du produit passe de 78°,5 à 81°,5; au-dessus, il ne distille que des traces de liquide, et en chauffant jusqu'à 160 ou 180°, il reste dans la fiole du bromure de soufre, bien reconnaissable à son odeur. La partie passant vers 80° et qui correspond presque à la quantité de chlorosulphhydrate employée, est un chlorobromure de silicium SiCl^3Br , ayant la plus grande analogie de propriétés avec le chlorure de silicium, fumant à l'air comme lui et se décomposant rapidement à l'air humide avec dépôt de silice et dégagement d'acides chlorhydrique et bromhydrique.

L'analyse de ce corps a donné :

I. Matière, 0^{gr},4857. Silice, 0,137. Chlorure et bromure d'argent, 1^{gr},404.

II. Matière, 0^{gr},4988. Silice, 0,1365. Chlorure et bromure d'argent, 1^{gr},444.

III. Matière, 0^{gr},4872. Silice, 0^{gr},1359.

	Théorie.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
Si	13,05	13,16	12,77	13,02
Cl	49,65	49,76	49,85	"
Br	37,29	37,39 (1)	37,46	"
	99,99			

La densité de vapeur a été trouvée de 7,25. La théorie exige 7,42.

Voici les données de l'expérience :

Poids de la substance, 0,2448.

Température du bain, 151°.

(1) On a calculé en faisant la supposition que le mélange fût composé de trois molécules de chlorure d'argent pour une de bromure d'argent.

Volume de la vapeur, 53^{cc}, 5.

Hauteur du mercure dans la cloche, 187 millim.

Hauteur barométrique, 758 millim. 6.

Température extérieure, 21°.

La réaction du brome sur le chlorosulphydrate de silicium peut donc être exprimée par l'équation :



Outre l'intérêt qui s'attache à la production du chlorobromure de silicium et de l'acide bromhydrique, cette réaction en présente encore un autre, c'est qu'elle établit une analogie entre le chlorosulphydrate et une classe de corps dont ce composé se rapproche par sa constitution, mais s'éloigne d'un autre côté par les propriétés qui appartiennent en propre à la combinaison du silicium et du chlore. Nous voulons parler des mercaptans ou sulphydrates des radicaux hydrocarbonés. En effet, si l'on compare la formule du chlorosulphydrate de silicium et celle du mercaptan méthylique,



on voit que le premier corps peut être considéré comme un *mercaptan silicique trichloré*.

Nous avons constaté que le mercaptan éthylique se comporte avec le brome exactement comme notre mercaptan silicique. Le brome réagit vivement, avec dégagement d'acide bromhydrique. La réaction terminée, nous avons distillé et isolé facilement un liquide limpide, bouillant à 39°, insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme verte et ayant l'odeur du bromure d'éthyle. Il restait dans le tube du bromure de soufre. La réaction se passe donc ainsi :



Action du chlorure de soufre sur le silicium. — Lorsque nous regardions encore le chlorosulphydrate de silicium comme renfermant uniquement du chlore, du soufre et du silicium, nous avons essayé de l'obtenir en faisant réagir le protochlorure de soufre en vapeur sur du silicium. La réaction commence à une température inférieure au rouge et elle a lieu avec incandescence, mais au lieu d'un chlorosulfure, il ne se produit que du chlorure de silicium avec séparation pure et simple de soufre.

Sur les dérivés bromés de l'acide gallique, par M. E. GRIMAUX.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du brome à de l'acide gallique, en triturant après chaque addition de brome pour faciliter le mélange, on observe une vive réaction; le mélange se décolore promptement, en même temps qu'il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique. Suivant les quantités de brome employées, on obtient l'acide gallique monobromé ou l'acide dibromé.

Pour préparer l'acide monobromogallique, on prend une molécule de brome pour une molécule d'acide gallique (environ poids égaux). Le produit de la réaction est dissous dans cinq ou six fois son poids d'eau bouillante, et la solution filtrée est abandonnée à l'évaporation spontanée dans l'air sec, en présence de l'acide sulfurique. Au bout d'un ou deux jours, il se dépose de petites tables hexagonales d'acide monobromogallique. Il se sépare ensuite de la solution des lames incolores et brillantes d'acide dibromogallique.

L'acide monobromogallique, $C^7H^5BrO^5 = C^6HBr \left\{ \begin{smallmatrix} CO^2H \\ (OH)^3 \end{smallmatrix} \right. (1)$, cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse en petites tables hexagonales, brillantes, transparentes, colorées en jaune; à 100 degrés, elles deviennent blanches et opaques. Il se sépare de sa solution aqueuse, concentrée et bouillante, sous la forme de fines aiguilles incolores. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne s'altère qu'au-dessus de 200°; il entre en fusion, se colore, puis il se décompose en émettant des vapeurs bromhydriques et en laissant un résidu de charbon. Il s'oxyde facilement à l'air en présence des alcalis. Avec l'eau de chaux et l'eau de baryte, il donne une coloration rose, puis verdâtre, puis jaune orange; avec l'ammoniaque et la potasse, il devient jaune orange; avec le perchlorure de fer, il devient noir. Purifié par deux cristallisations dans l'eau et séché à 100°, il a fourni les nombres suivants à l'analyse :

Matière	0,3935
Acide carbonique	0,4830
Eau	0,0800
Trouvé.	Calculé, $C^7H^5BrO^5$.
C = 33,47	C = 33,74
H = 2,25	H = 2,00
	Br = 32,13
	O = 32,13
	100,00

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

L'acide dibromogallique $C^7H^4Br^2O^5 = C^6Br^2 \left\{ \begin{array}{l} CO^2H \\ (OH)^3 \end{array} \right.$, s'obtient en même temps que le dérivé monobromé, mais on le prépare plus facilement en triturant l'acide gallique avec un excès de brome. D'après la formule de constitution de l'acide gallique, un dérivé tribromé n'est pas possible; aussi, quel que soit l'excès de brome qu'on emploie, on n'obtient que le dérivé bibromé.

On triture l'acide gallique avec deux ou trois fois son poids de brome, on reprend le produit de la réaction par trois fois son poids d'eau bouillante; la solution abandonne, en se refroidissant, l'acide dibromogallique à l'état de pureté.

Ce corps cristallise en longues aiguilles ou en lames prismatiques, fragiles, brillantes, incolores, quelquefois teintées de jaune. Séché à 100 degrés, il se colore un peu, il retient une molécule d'eau qu'il ne perd pas encore à 120 degrés. Il devient alors opaque et coloré. Dès 140 degrés, il commence à fondre et à se décomposer. Aussi le produit séché entre 135 et 140 degrés donne-t-il à l'analyse un léger excès de carbone, provenant d'un commencement d'altération. Au-dessus de 200 degrés, il dégage une grande quantité d'acide bromhydrique, et il laisse un résidu de charbon.

Les analyses ont conduit aux résultats suivants :

Produit séché à 100 degrés.

I. Matière	0,351
Acide carbonique	0,307
Eau	0,063
II. Matière	0,5345
Acide carbonique	0,466
Eau	0,087

Produit séché à 120 degrés.

III. Matière	0,268
Acide carbonique	0,236
Eau	0,044

Trouvé			Calculé, $C^7H^4Br^2O^5, H^2O$.
I.	II.	III.	
C = 23,85	23,77	23,99	C = 24,27
H = 1,99	1,80	1,82	H = 1,73
			Br = 46,24
			O = 27,76
			100,00

Produit séché à 135 degrés.

Matière	0,330
Acide carbonique	0,317
Eau	0,40
Trouvé.	Calculé, $C_7H^4Br_2O^5$.
C = 26,19	C = 25,61
H = 1,34	H = 1,22
	Br = 48,79
	O = 24,38
	100,00

L'acide dibromogallique est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide; il se dissout dans l'éther et dans l'alcool. Il se colore très-rapidement à l'air en présence des alcalis.

Quelques gouttes d'eau de chaux ou d'eau de baryte le colorent en rose vif, puis, par l'addition d'une nouvelle quantité du réactif, la solution devient d'un vert très-clair. Cette solution se fonce rapidement à l'air et prend une coloration rouge d'une très-grande richesse.

Si on ajoute la solution éthérée de cet acide à de l'eau de baryte, le mélange devient d'un beau bleu d'indigo qui passe au rouge par l'addition de l'eau.

L'ammoniaque, la potasse, la soude colorent cet acide en jaune orangé, qui devient rose dans les solutions étendues.

Avec le perchlorure de fer, on observe une coloration d'un bleu noir.

Sur la pseudo-urée hexylénique, par M. J. J. CHYDENIUS.

La pseudo-urée hexylénique appartient à la nouvelle classe d'urées composées récemment découverte par M. Wurtz. Pour l'obtenir, on commence par mélanger du cyanate d'argent et de l'iodhydrate d'hexylène obtenu par la méthode de MM. Wanklyn et Erlenmeyer, en distillant la mannite avec l'acide iodhydrique concentré. Lorsqu'on chauffe le mélange à 50 ou 60°, une réaction énergique se manifeste et un liquide passe à la distillation. Ce liquide est d'une odeur très-désagréable, et ses vapeurs attaquent fortement les yeux. Agité avec un excès d'ammoniaque aqueuse, il se prend tout de suite en une masse solide, qui est la nouvelle urée. Après l'avoir séparée de la solution ammoniacale, on la dissout dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles. Mais pour l'obtenir à un état de pureté parfaite il faut la faire cristalliser de nouveau une ou deux fois.

La pseudo-urée hexylénique forme des aiguilles fines et blanches; elle

se dissout aisément dans l'eau bouillante, et très-facilement dans l'alcool et dans l'éther à la température ordinaire. Chauffée, elle fond à 127 degrés, et commence à bouillir vers 220 degrés, se décompose partiellement et dégage des vapeurs d'ammoniaque.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.	
Carbone	58,27	"	pour 100
Hydrogène	11,15	"	"
Azote	"	19,69	"

La formule $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}^6\text{H}^{12}\text{H} \\ \text{H}^2 \end{array} \right) \text{Az}^2$ exige :

Carbone	58,40	pour 100
Hydrogène	11,34	"
Azote	19,44	"

Si l'on chauffe la pseudo-urée hexylénique dans des tubes scellés avec une solution très-concentrée de potasse caustique, aucune réaction ne se produit avant 230 à 250 degrés. A cette température il se dégage de l'ammoniaque et il se forme un liquide huileux, qui est probablement l'isohéxylamine. Je n'ai pas réussi à en obtenir assez pour un examen approfondi, parce que les tubes se sont cassés sous la forte pression des gaz formés à cette température élevée.

La pseudo-urée hexylénique se distingue bien, comme on le voit, de son isomère, l'urée hexylique (caproylique), préparée par MM. J. Pelouze et Aug. Cahours (1), celle-ci formant des écailles blanches et se décomposant déjà lorsqu'on la fait bouillir avec une lessive alcaline moyennement concentrée.

Sur une nouvelle variété de cire, par M. Fausto SESTINI.

M. Adolphe Targioni Tozzetti, professeur de zoologie au Muséum royal d'histoire naturelle de Florence, a reconnu récemment que l'insecte que l'on trouve sur le figuier est une cochenille semblable aux cinq ou six espèces d'insectes de l'Amérique et de l'Asie qui fournissent une cire comparable à celle des abeilles. Ce savant a bien voulu me charger d'examiner en particulier cette nouvelle cire.

De la cochenille du figuier (*Coccus earicae* Fabr.; *Columnea testudiniformis* Targ. Tozzetti) on peut extraire la cire, avec des résultats sensiblement différents, par le moyen des dissolvants ou de la fusion.

Avec l'éther on obtient environ 65 p. % de cire d'un jaune rou-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e sér., t. 1, p. 37, et *Bulletin de la Société chimique*, 1^{re} sér., t. 7, p. 228 (1863).

gétaire, fusible entre 51 et 52° centigr., soluble intégralement dans l'éther et partiellement dans l'alcool.

L'analyse immédiate du nouveau produit a été effectuée en employant seulement des dissolvants neutres, afin d'éviter l'altération des principes qu'on voulait séparer.

Il résulte de mes expériences que la cire de la cochenille du figuier se compose : 1° de *céroléine*, substance semi-résineuse, acide; celle-ci, qui n'existe qu'en petite quantité dans la cire des abeilles, existe en proportion notable dans la nouvelle substance; 2° de *myricine*, identique à celle qui existe dans quelques autres cires; 3° d'*acide cérotique*; 4° d'*acide valérique* et d'*acide butyrique* en très-petites quantités.

En d'autres termes, entre la cire des abeilles et celle de la cochenille du figuier il n'y a pas de différence notable en ce qui concerne les principes immédiats, mais il y en a dans les proportions des mêmes principes, comme il résulte clairement du tableau suivant :

	Cire des abeilles.	Cire de la cochenille du figuier.
1° Céroléine	4 ou 5 p. $\frac{0}{100}$ (Léwy)	54,3 p. $\frac{0}{100}$
2° Acide cérotique	22 (Brodie)	12,7
4° Myricine et autres substances	73 (Brodie)	35,2
	Perte	0,8
		100,0

En traitant les insectes morts et desséchés par l'eau bouillante, et les pressant autant que possible sous l'eau, la cire fond, passe à travers la toile et surnage sur l'eau; on peut la prendre avec une cuiller pour la porter dans un récipient d'eau froide. Par ce moyen on obtient environ 59 $\frac{0}{100}$ de ce produit; mais il est positif qu'en opérant sur de grandes quantités et avec des presses à chaud, le rendement pourrait s'élever jusqu'à 62 ou 63 p. $\frac{0}{100}$.

La cire obtenue par le moyen de la fusion est d'un gris brun et presque cassante, opaque, d'un léger éclat gras; mais lorsqu'elle est fondue une seconde fois, elle devient très-luisante à la surface et se ramollit entre 38 et 40° centigr., et fond à 57° centigr. environ.

En filtrant la cire brute fondue à travers une toile très-épaisse, à deux reprises, elle perd un peu de sa couleur et devient grise; peut-être avec des filtres spéciaux en laine pourrait-on la décolorer davantage.

Lorsqu'une mèche imprégnée de cire brute brûle, elle donne une flamme fuligineuse; mais en séparant la plus grande partie de la céroléine par un simple traitement à l'alcool ordinaire, on obtient en-

viron 44 ou 45 p. $\%$ d'une bonne qualité de cire, sur laquelle nous croyons devoir appeler l'attention des industriels, puisque celle-ci est la véritable cire de la cochenille du figuier. Elle fond entre 62 et 66° centigr. suivant la quantité de l'alcool employé; elle est un peu fragile; elle brûle sans fumée, et, quand elle n'a pas de couleur, elle ressemble tout à fait à la cire ordinaire. Une petite quantité de cette cire broyée et mouillée, ayant été exposée à l'air, jour et nuit, dans le mois de juillet, s'est notablement décolorée. Avec de grandes quantités de matière et en employant les précautions nécessaires, on pourrait sans doute blanchir cette cire comme celle des abeilles.

D'après ces expériences de laboratoire, il est très-probable que la cire de la cochenille du figuier pourra trouver d'utiles applications; par conséquent, je ne puis que répéter avec M. le professeur Adolphe Targioni Tozzetti :

« On sait que la cire des cochenilles exotiques, qui en donnent naturellement beaucoup, est employée avec un tel profit que plusieurs personnes ont cru convenable de propager l'introduction d'une de ces espèces d'insectes, ainsi que la méthode à suivre pour l'élever en Europe. Pour se procurer en abondance la cire de la *cochenille de notre pays*, il serait plus facile et probablement bien plus satisfaisant de cultiver à cet effet des figuiers, en imitant ce que l'on a fait pour la cochenille du carmin, en cultivant le figuier d'Inde au Mexique, aux îles Canaries, en Algérie, etc. »

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur l'ozone, par MM. L. DE BABO et A. CLAUS (1).

Les partisans de la théorie de l'*antozone* prétendent que l'ozonisation de l'oxygène ne réussit que jusqu'à un certain degré parce que l'*antozone* et l'ozone, produits simultanément par l'électricité, se détruisent réciproquement et donnent naissance à de l'oxygène.

Les auteurs ne partagent pas cette opinion. L'*antozone*, dit-on, trans-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 348. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

forme l'acide chromique en acide perchromique et disparaît alors. Il est vrai que l'ozone qu'on fait arriver dans l'éther communique à celui-ci la propriété d'agir sur l'acide chromique, tandis que l'eau chimiquement pure reste inactive dans les mêmes circonstances; comme, d'après la théorie de l'antozone, ce dernier prend naissance lorsqu'on fait passer de l'ozone dans l'éther, il est naturel d'attribuer à l'antozone la réaction exercée sur l'acide chromique. Cependant, lorsqu'on fait passer de l'ozone dans l'éther, une petite quantité d'ozone seulement disparaît, la plus grande partie passe sans altération. Cette circonstance peut se présenter aussi si l'ozone ordinaire renferme à la fois de l'antozone et de l'ozone.

Pour élucider la question, les auteurs ont produit de l'ozone en présence de l'acide chromique, dans un appareil d'ozonisation qu'ils décriront plus tard. Ils ont trouvé que les résultats ne diffèrent pas de ceux qu'on obtient dans l'ozonisation avec absence d'acide chromique; en effet : la quantité centésimale d'ozone produite n'est pas augmentée, le rapport de la condensation observée au volume d'oxygène décomposant l'iodure de potassium reste le même. Donc la présence de l'acide chromique n'a pas d'influence sur la production de l'ozone et par suite, si le corps qui agit sur l'acide chromique est de l'antozone, ce dernier n'est pas formé par la décomposition de l'oxygène au moyen du courant électrique (1).

Sur la trempe de quelques borates, par M. T. P. LE ROUX (2).

L'auteur s'est posé le problème suivant :

Étant donné un verre quelconque, supposé un peu dur, en trouver un autre fondant à une température beaucoup plus basse et présentant la même dilatation que le premier.

(1) M. Soret (*Bullet. de la Société chimique*, nouv. sér., t. v [1866], p. 224) a émis l'opinion que la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène. Cette conclusion est fondée sur les observations suivantes : lorsque l'ozone agit sur l'essence de térébenthine ou l'essence de cannelle, il y a absorption, et la quantité absorbée est triple de celle qu'absorberait l'iodure de potassium. M. Soret en conclut encore que la totalité du gaz est de l'ozone et que la molécule d'ozone se compose de trois atomes d'oxygène dont un seul a une action sur l'iodure de potassium et les autres se comportent comme de l'oxygène ordinaire. Les auteurs ne trouvent pas ces déductions suffisamment justifiées et donnent une autre explication de ces faits : lorsque l'ozone agit sur l'essence, disent-ils, l'atome d'oxygène actif oxyde l'essence et détermine la formation d'une combinaison qui est capable de s'unir à deux atomes d'oxygène ordinaire en les enlevant naturellement au mélange gazeux. En tout cas, on ne peut conclure des faits observés qu'avant l'absorption cet oxygène ait été combiné ou non avec l'oxygène actif pour constituer de l'ozone.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 126 (1867).

Il lui paraît possible d'arriver à construire des objectifs de microscopes où le crown et le flint seraient directement adhérents.

Son étude a porté surtout sur les borates. Le premier fait est relatif à un borate de magnésie. Un équivalent de magnésie calcinée et un équivalent d'acide borique fondent à une forte chaleur blanche et donnent un liquide très-fluide. Ce liquide, versé sur une plaque de fonte, fournit un verre légèrement verdâtre, très-léger et très-solide. Si au contraire on opère lentement le refroidissement de cette matière, elle se solidifie en masses opaques, cristallines, d'un aspect intermédiaire entre la porcelaine et le marbre blanc.

L'auteur pense que la composition des deux matières est la même, quoiqu'il n'en ait pas fait l'analyse et que l'action de la trempe continue l'état isotrope qui caractérise la fusion. On pourrait désigner cet état par un mot nouveau : la *parafusion*.

La magnésie offre donc dans les borates la propension à la dévitrification que M. Pelonze a récemment signalée dans les silicates triples que la magnésie forme avec la soude et la chaux.

Dans d'autres cas, avec les borates d'étain, d'oxydure de cuivre, par exemple, les effets de la trempe et du recuit se traduisent par des changements de coloration.

En fondant rapidement 3 équivalents d'acide borique et 1 équivalent d'oxydure de cuivre, et en coulant la masse sur une plaque de fonte, on obtient une sorte de verre dont l'intérieur est rouge orangé et dont la surface est recouverte d'une pellicule foncée d'un demi-millimètre environ.

Le biborate d'oxydure de cuivre présente des effets analogues. Les parties dont le refroidissement a été le plus rapide sont d'un jaune citron, celles qui se sont refroidies avec le plus de lenteur sont d'un rouge orangé.

Les mélanges de ces borates avec ceux de plomb, d'antimoine, offrent à la trempe des résultats encore plus saillants. Un mélange à parties égales de triborate d'oxydure de cuivre, de biborate d'antimoine et de borate neutre de plomb, coulé sur une plaque de fonte, donne un verre noir, transparent sous une très-faible épaisseur. Ce verre, refroidi très-lentement, devient d'un beau rouge d'ocre.

En résumé, dans tous ces cas et dans beaucoup d'autres, la trempe a une action spéciale, indépendante de toute action chimique.

Sur quelques phénomènes de réduction produits par le zinc, .
par M. C. STAHLSCHEIDT (1).

Le zinc *très-divisé* transforme presque instantanément les azotates en azotites, en présence d'un alcali. Lorsqu'on ajoute du zinc en poudre à de l'azotate de potasse pendant plusieurs jours, il se forme de l'azotite, de l'oxyde de zinc et une petite quantité de potasse libre. Si l'on chauffe à 60°, il se forme beaucoup de potasse libre, de l'ammoniaque, peu d'azotite et un dégagement d'azote; si l'on fait bouillir, il se dégage beaucoup d'azote et il n'y a plus que peu d'azotite. On obtient de grandes quantités d'azotite lorsqu'on traite par le zinc une solution concentrée d'azotite, additionnée d'un dixième d'ammoniaque, en refroidissant pour empêcher une réaction plus énergique. Lorsqu'on ajoute du zinc à une solution concentrée d'azotate de potasse en présence d'un excès de ce sel et de potasse ou d'ammoniaque, la liqueur entre en ébullition et il se dégage de l'azote et de l'ammoniaque. L'amalgame de sodium, comme l'a montré M. de Wilde, agit de même.

Le zinc agit sur l'azotate d'éthyle comme sur l'azotate de potasse; il transforme le cyanure rouge en cyanure jaune, il réduit les iodates, mais pas les chlorates. Il réduit très-facilement l'indigo.

Le zinc dont se sert l'auteur provient de la poussière de zinc que l'on obtient dans les usines d'extraction de ce métal; cette poussière, qui renferme :

Zn 39,99; Pb 2,47; Cd 4,09; ZnO 49,76 et CO^2ZnO 3,29,

doit être d'abord lavée à l'eau et aux acides faibles. Ce zinc décompose *lentement* l'eau, à la température ordinaire.

Action du chlorure d'iode sur le sulfure de carbone,
par M. R. WENNER (2).

Le trichlorure d'iode agit très-énergiquement à froid sur le sulfure de carbone; il reproduit un liquide brun, renfermant du chlorure de soufre, du chlorure de carbone liquide et une combinaison cristallisable de chlorure d'iode et de chlorure de soufre. Les mêmes produits prennent naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution d'iode dans le sulfure de carbone; la quantité de chlore

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVI, p. 466. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 636.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 459. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 626.

absorbée est très-considérable et occasionne une augmentation notable de volume, en même temps qu'une élévation considérable de température; la réaction est terminée lorsque la liqueur a pris une nuance d'un rouge vineux. Par le refroidissement, il se sépare alors des cristaux prismatiques qui sont très-volumineux si le refroidissement est lent. Cette combinaison, qui est peu soluble à froid dans le sulfure de carbone, renferme presque tout l'iode. Pour retirer le chlorure de carbone qui se trouve dans la liqueur, on agite celle-ci avec de l'eau froide qui décompose le chlorure de soufre, puis avec de la potasse avec laquelle on distille finalement le produit, qui est du chlorure de carbone pur C^2Cl^4 .

Le chlore, en agissant sur la solution d'iode, produit du chlorure d'iode qui se décompose au fur et à mesure de sa formation, et l'iode se trouve constamment apte à prendre de nouvelles quantités de chlore. Une petite quantité d'iode suffit donc pour provoquer la décomposition d'une grande quantité de sulfure de carbone par le chlore.

Le trichlorure d'iode, qui est soluble dans l'eau, agit aussi sur le sulfure de carbone en présence de l'eau; les mêmes cristaux prennent naissance; pour les recueillir, on décante le liquide et on dessèche les cristaux dans un courant de chlore sec. Ce sont des prismes d'un jaune orangé, ressemblant beaucoup au chromate acide de potasse; ils sont très-déliquescents et produisent un liquide brun; cette circonstance n'a pas permis d'en déterminer les angles. L'eau les décompose en en séparant du soufre; le sulfure de carbone les décompose également. Chauffés, ils fondent en perdant un peu de chlorure d'iode; leur composition est exprimée par la formule $ICl^3 + 2SCl^2$. Cette combinaison est identique à celle obtenue par M. Jaillard en faisant réagir du chlore sur un mélange de 1 partie d'iode et de 2 parties de soufre et à laquelle ce chimiste avait assigné la formule $ICl^3 + SCl^2$; l'auteur a soumis ce produit à l'analyse qui l'a conduit à la formule $ICl^3 + 2SCl^2$.

Sur quelques phénomènes d'affinité que manifestent les phosphates,
par M. J. PICCARD (1).

Lorsqu'on chauffe à 100° une solution de 3 équiv. de chlorure de calcium avec 1 équiv. d'acide phosphorique, ou, ce qui revient au même, 3 équiv. HCl avec 1 équiv. de phosphate tricalcique, il se dégage de l'acide chlorhydrique en même temps que de l'eau. On peut en conclure qu'il se forme d'abord du phosphate $2HO, CaO, PhO^3$, car il

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 545.

continue à se dégager de l'acide jusqu'à ce qu'il se soit formé du phosphate bicalcique $\text{HO}, 2\text{CaO}, \text{PhO}^5$, tandis que 1 équiv. de chlorure de calcium reste intact. Cette décomposition est très-difficile à produire complètement, il faut évaporer environ 20 fois à sec, en reprenant chaque fois par l'eau.

Lorsqu'on fait agir 3PhO^5 sur 6CaCl , tout le chlorure de calcium est décomposé, et il se produit $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{PO}^5 + 3\text{HCl}$, mais ce terme est difficile à atteindre. Enfin, si l'on prend équivalents égaux des deux corps il se produit $\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^5 + \text{HCl}$.

Pour observer les phénomènes qui se produisent au-dessus de 100° , l'auteur n'a plus pris le chlorure de calcium qui peut se décomposer lui-même, ni les chlorures alcalins qui sont trop volatils, mais il a fait agir l'acide phosphorique sur les sulfates alcalins. Des cendres d'os furent dissoutes dans HCl et la solution évaporée à sec en présence de l'acide sulfurique. Le mélange fut calciné au rouge; il se dégagait de l'acide sulfurique et il resta du phosphate tricalcique.

Lorsqu'on dissout 1 équiv. de phosphate tricalcique dans 3 équiv. de HCl , il reste de l'acide chlorhydrique libre, qui tient en dissolution du phosphate bicalcique qu'on peut séparer par une addition d'alcool.

Lorsqu'on traite 1 équiv. de phosphate tricalcique par 1 équiv. d'acide chlorhydrique, il s'en dissout la moitié à l'état de phosphate acide de chaux, mais peu à peu la seconde moitié agit elle-même sur ce sel pour donner du phosphate bicalcique.

Sur un séléniaté double de potasse et de cadmium,

par M. de HAUER (1).

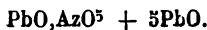
Ce sel se présente en cristaux transparents, inaltérables à l'air et renfermant $\text{KO}, \text{SeO}^3 + \text{CdO}, \text{SeO}^3 + 2\text{aq}$; ces cristaux appartiennent au système triclinique. Quelle que soit la température à laquelle le sel cristallise, il renferme la même quantité d'eau. Quelques sulfates isomorphes avec ce sel ne se produisent qu'à une température supérieure à 40° , et, en général, l'acide sélénique forme des sels hydratés à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour produire les sulfates correspondants.

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, 1866, p. 161. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 573.

Sur les azotates et les acétates basiques de plomb,

par M. J. LEWIS (1).

L'azotate basique $2(\text{PbO}), \text{AzO}^5, \text{HO}$ s'obtient en ajoutant une solution d'azotate de potasse à une solution d'acétate basique de plomb et faisant cristalliser ce précipité; le sel se dépose par le refroidissement en cristaux durs ou en fines lamelles, lorsqu'il y a de l'azotate neutre de plomb en présence. L'ammoniaque le transforme en azotate pentabasique



Il est fusible en dégageant des vapeurs nitreuses.

L'azotate bibasique $3\text{PbO}, \text{AzO}^5, \text{HO}$ (2) ou $2[3(\text{PbO})\text{AzO}^5], \text{HO}$ s'obtient de même avec l'acétate bibasique de plomb; il est un peu plus soluble à froid que le précédent et se dépose en prismes durs; l'alcool le précipite en petits cristaux; l'acide carbonique de l'air décompose peu à peu sa solution.

L'azotate pentabasique $6(\text{PbO}), \text{AzO}^5, \text{HO}$ s'obtient en traitant par l'ammoniaque les sels précédents; c'est un précipité à peu près insoluble. La chaleur le décompose, sans le faire fondre, en vapeurs nitreuses, eau et oxyde de plomb.

Acétates basiques de plomb. — Lorsqu'on met en digestion, à froid ou à 100° , 6 parties d'acétate de plomb dissous dans 30 parties d'eau, avec 7 parties de litharge bien broyée, jusqu'à ce que le dépôt soit devenu complètement blanc, on obtient par l'addition de l'azotate de potasse à la solution, un précipité du premier azotate de plomb basique; on en peut conclure que la solution contient l'azotate basique correspondant. Le résidu se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et cette solution fournit par l'azotate de potasse le sel



Ce résidu est donc formé d'acétate bibasique (triplombique); on l'obtient en outre en traitant la première solution par de la litharge, ou en augmentant tout de suite la dose de celle-ci. On n'obtient jamais dans ces circonstances un sel qui présente les rapports indiqués par M. Liebig pour un acétate pentabasique. On obtient le plus facilement l'acétate bibasique (renfermant 3PbO) en ajoutant à 50 centimètres cubes d'ammoniaque, de 0,96 de densité, maintenue au bain-marie

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 385 (1866), n° 15.

(2) Cet azotate est l'azotate normal $(\text{Pb}^{++})_3(\text{AzO}^+)_3$, correspondant au phosphate triplombique $\text{Pb}_3(\text{PhO}^+)_3$.

pour préserver la solution du contact de l'air, 100 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate neutre, additionnée de 100 centimètres cubes d'eau; il se dépose sur les parois du vase des aiguilles soyeuses, groupées concentriquement, dont la quantité augmente beaucoup par le refroidissement; lorsqu'on emploie seulement 20 centimètres cubes d'ammoniaque, il ne se forme pas de cristallisation parce que c'est le premier sel basique qui prend naissance. La formation de ces sels est beaucoup moins nette lorsqu'on opère en sens inverse. L'auteur n'a jamais obtenu d'acétate plus basique que celui à 3PbO , et il met en doute l'existence d'un acétate pentabasique.

La solution de l'acétate triplombique donne par la potasse un précipité très-divisé d'hydrate plombique $2\text{PbO}, \text{HO}$. L'acétate neutre se comporte avec la potasse comme avec l'ammoniaque.

On obtient l'acétate diplombique en versant 100 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate neutre dans 30 à 36 centimètres cubes d'ammoniaque de 0,96 de densité, et en mettant le dépôt formé après 24 heures et exprimé dans un linge, en digestion avec 100 centimètres cubes d'une nouvelle solution d'acétate neutre, maintenue à une douce chaleur. C'est un sel très-soluble dans l'eau froide et qu'on ne peut faire cristalliser qu'avec des solutions très-concentrées. L'alcool à 90° , même en grand excès, ne le sépare pas de sa solution aqueuse.

En chauffant à 280° de l'acétate neutre solide, il se forme de l'oxyde et du carbonate de plomb, et, suivant la durée de l'opération, de l'acétate di- ou tri-plombique, ou un mélange de ces deux sels. L'auteur n'a pas obtenu l'acétate $2(\text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3) + \text{PbO}$; il n'admet l'existence que de trois acétates : l'acétate neutre, l'acétate diplombique et l'acétate triplombique.

Sur quelques combinaisons renfermant du bismuth,
par M. W. LUDDECKE (1).

M. Heintz (2) avait prétendu que le procédé suivant de dosage de l'acide azotique dans les composés de bismuth ne fournissait pas de résultats exacts. On fait bouillir avec de la baryte caustique, on neutralise par l'acide carbonique, on précipite la baryte contenue dans la liqueur filtrée au moyen d'acide sulfurique et on pèse le sulfate obtenu.

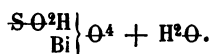
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 277. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

(2) *Poggend. Ann.*, t. LXXI, p. 54.

La même méthode avait réussi entre les mains de M. Ruge (1) lorsqu'il avait soin de faire bouillir le mélange d'azotate et d'hydrate de baryte jusqu'à ce que l'oxyde de bismuth éliminé fût complètement jaune. L'auteur confirme l'appréciation de ce dernier chimiste.

Sulfate double de bismuth et d'ammoniaque $\left. \begin{smallmatrix} 2\text{SO}_3 \\ \text{Bi, AzH}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. —

Ce sel correspond au sulfate de bismuth et de potasse décrit par M. Heintz (2). On ajoute à de l'azotate de bismuth du sulfate acide d'ammoniaque; il se forme un sel cristallin que l'eau décompose. On le débarrasse, par expression autant que possible, de l'eau-mère. Ce sel cristallise en tables rectangulaires, est soluble dans les acides azotique et chlorhydrique, peu soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans les acides faibles bouillants. En contact pendant quelque temps avec de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique faible, il se dissout en partie. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se dépose du bisulfate de bismuth sous forme cristalline :



Le résidu salin que ne peut dissoudre l'acide acétique bouillant est aussi du bisulfate de bismuth.

Sulfate double de bismuth et de soude $\left(\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right\} \right)_{\text{Bi}^4, \text{Na}^6} \text{O}^{18}$. — On ajoute à du bismuth dissous dans de l'acide azotique du bisulfate de soude également dissous dans l'acide azotique, en ayant soin de prendre pour 1 atome d'azotate de bismuth 3 atomes de bisulfate de soude. Le sel double se précipite sous la forme de prismes microscopiques. Ce même sel se forme encore lorsqu'on ajoute de l'azotate de bismuth à un excès de bisulfate de soude dissous dans l'acide azotique.

La comparaison de ces sels doubles conduit au résultat suivant : ils renferment tous du sulfate de bismuth neutre ; le sel de potasse contient sur 3 molécules de sulfate de potasse 1 molécule de sulfate de bismuth ; le sel de soude sur 3 de sulfate de soude renferme 2 de sulfate de bismuth, et le sel d'ammoniaque contient sur 3 molécules de sel d'ammoniaque autant de sel de bismuth.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcvi, p. 115 (1865).

(2) *Poggend. Ann.*, t. Lxiii, p. 55.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur un moyen de distinguer l'hydrogène antimonié de l'hydrogène arsénié, par M. DRACENDORFF (1).

L'hydrogène arsénié, que l'on dirige dans un tube renfermant des fragments de potasse, ne subit pas d'altération; l'hydrogène antimonié, au contraire, est décomposé et tout l'antimoine qu'il contient se dépose en couche métallique sur la potasse; l'auteur pense que cette couche est de l'antimoniure de potassium; exposée à l'air, elle disparaît rapidement en donnant probablement de l'antimoniate de potasse. Une couche de 10 à 12 centimètres de fragments de potasse peut priver entièrement d'antimoine un mélange d'hydrogène, d'hydrogène antimonié et d'hydrogène arsénié.

Recherche spectrale des alcalis, par M. BELOHOUBEK (2).

L'auteur précipite les métaux alcalins par l'acide hydrofluosilicique, après avoir dissous le minéral dans l'acide chlorhydrique; si le précipité de fluosilicate est très-faible, il ajoute du chlorure de baryum à la solution; la baryte en effet ne gêne pas la recherche des alcalis; la précipitation se fait en présence d'alcool. Le précipité de fluosilicate, lavé à l'alcool, est examiné au spectroscope.

Sur la recherche et le dosage du fluor, notamment dans les silicates, par M. FRESSENIUS (3).

M. Wöhler dose le fluor en le dégageant à l'état de fluorure de silicium et en déterminant la perte de poids que subit l'appareil par ce dégagement. L'auteur modifie cette méthode en déterminant l'augmentation de poids, que produit ce gaz en s'absorbant, dans un petit tube en U renfermant, dans la moitié inférieure des deux branches, de la chaux sodée; dans la partie supérieure de la première branche, de la ponce mouillée et dans la partie supérieure de la deuxième branche, du chlorure de calcium. Pour que l'absorption soit complète, il fait suivre ce tube d'un autre tube en U, renfermant de la chaux sodée

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. v, p. 200. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 759.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 235 (1866), n° 20.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. v, p. 190 — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 623.

- et du chlorure de calcium, enfin d'un petit tube renfermant des fragments de verre mouillés d'acide sulfurique.

L'augmentation de poids de ce système de tubes, indique le poids du fluorure de silicium. L'appareil de dégagement est un ballon de 250 centimètres cubes dans lequel on fait agir, dans un courant d'air soigneusement desséché, de l'acide sulfurique concentré pur, à 1,848 de densité, sur la substance à analyser; comme à la température à laquelle il faut opérer (150 à 160°), il se dégage de petites quantités d'acide sulfurique, on interpose entre le ballon et les tubes d'absorption, deux autres petits tubes, l'un vide, l'autre renfermant du chlorure de calcium fondu et de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre. Le poids de la substance à analyser doit être tel qu'il donne lieu à la formation de 0^{gr},1 au moins de fluorure de silicium; la substance doit être pulvérisée très-fine et être préalablement débarrassée de carbonates, ce qui se fait en la traitant par l'acide acétique, filtrant et calcinant le résidu. Si la substance ne renferme pas de silice on en ajoute 1/10^e environ du poids de la substance.

Lorsqu'on a fait marcher l'opération pendant deux ou trois heures, on interrompt le courant d'air, on enlève les tubes d'absorption que l'on pèse, on les remet en place, et l'on fait marcher l'opération encore pendant une demi-heure; une nouvelle pesée ne doit plus donner d'augmentation de poids; s'il y en avait encore, il faudrait faire une troisième pesée et ainsi de suite.

Dosage volumétrique de l'urane par le permanganate de potasse,
par M. BELONCUBEK (1).

H. Rose a observé que les sels uraneux se transforment en sels uraniques, lorsqu'on les traite par le permanganate de potasse. L'auteur a cherché à utiliser ce moyen pour le dosage de l'urane. Ses expériences ont porté sur le sulfate, l'azotate, l'acétate et sur l'oxychlorure



On commence par ramener ces sels au minimum d'oxydation par l'emploi de zinc pur et d'acide sulfurique, puis on étend d'eau et on procède au titrage; le terme de l'opération est très-facile à saisir. Ce sont le sulfate et le chlorure qui donnent les meilleurs résultats; il n'en est pas de même de l'azotate.

Quant à la réduction des sels uraniques par le zinc, le changement

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcix, p. 231 (1866), n° 20.

de couleur n'est pas un indice assez rigoureux ; l'action du zinc doit être prolongée pendant $\frac{1}{4}$ d'heure ou $\frac{1}{2}$ heure pour qu'on soit sûr d'une réduction complète.

Séparation de l'oxyde de manganèse et des oxydes de fer,

par M. E. REICHARDT (1).

Dosage du manganèse et sa séparation des terres alcalines. — On neutralise la solution chlorhydrique par du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent ; on redissout ce précipité par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique et on ajoute à la solution de l'acétate de soude en cristaux, on porte à l'ébullition, puis, après avoir enlevé le feu, on ajoute goutte à goutte de l'hypochlorite de soude en agitant constamment pour empêcher le précipité de s'attacher aux parois ; on recueille ce précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau chaude.

Séparation de l'oxyde ferrique des terres alcalines. — La solution chlorhydrique étant convenablement neutralisée et portée à l'ébullition, on y ajoute alors des cristaux d'acétate de soude ; au bout de très-peu de temps, l'hydrate ferrique se sépare et peut être recueilli ; s'il y a de l'alumine en présence, celle-ci se précipite en même temps, de même que l'acide phosphorique, si la liqueur en contient. En opérant ainsi, on évite l'ébullition si longue à laquelle on est obligé de soumettre la liqueur acétique, préparée comme on le fait d'habitude.

Séparation des oxydes ferreux et ferriques. — On commence par précipiter à chaud par l'ammoniaque, après avoir ajouté à la liqueur une quantité notable de sel ammoniac destiné à produire avec le sel ferreux un sel double beaucoup moins oxydable que le sel ferreux simple. On porte alors la liqueur filtrée à l'ébullition, on la neutralise par HCl, on l'oxyde par un peu de chlorate de potasse et on précipite par l'ammoniaque l'oxyde ferrique formé.

Séparation des oxydes de fer et de manganèse. — On ajoute du chlorure de sodium pur à la solution chlorhydrique très-étendue, on neutralise exactement par la soude et on précipite l'hydrate ferrique par l'addition d'acétate de soude, puis, de même, l'oxyde ferreux, après l'avoir peroxydé. La liqueur filtrée ne renferme alors que le manganèse qu'on peut précipiter comme il a été dit plus haut.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. v, p. 60. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 592.

Sur un nouveau mode de dosage des tannins,
par M. FRIERAM (1).

On met en digestion avec de l'eau chaude 1 gramme de la partie de la plante que l'on veut examiner, on filtre et on ajoute 1 gramme d'acétate de plomb dissous dans 50 grammes d'eau; on recueille le précipité gris jaunâtre sur un filtre et on le laisse sécher, en repliant le filtre pour qu'une fois sec le précipité ne puisse pas se disperser, car il s'en sépare facilement de petits éclats par la dessiccation. Lorsque la dessiccation à l'air est terminée, on chauffe encore un instant à 120°, on pèse, puis on calcine pour déterminer le poids d'oxyde de plomb; la différence des deux pesées indique le poids du tannin. Comme approximation, on a déjà une indication en appréciant le volume du précipité plombique produit dans des circonstances semblables.

Détermination du poids des matières minérales et organiques dans les eaux, par M. W. HEINTZ (2).

Le poids total des matières solides est déterminé après l'évaporation de l'eau opérée au-dessous de 100° et par la calcination du résidu (dont le poids doit être de 0^{gr},3 à 0^{gr},6) vers 150°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids. Pour brûler les matières organiques sans perdre de principes minéraux, on calcine le résidu dans un creuset de platine, qu'on ne porte d'abord au rouge que sur une partie de la surface, et avec un très-petit dard, jusqu'à ce que le résidu ne soit plus noir; on pèse de nouveau ce résidu après l'avoir humecté d'eau et de carbonate d'ammoniaque, et l'avoir chauffé de nouveau à 150 ou 160°. Il peut bien y avoir une légère différence dans la quantité de carbonates contenus dans les 2 pesées, mais cette différence n'a que peu d'influence. A la température de la pesée, les alcalis et la chaux sont à l'état de carbonates neutres; la magnésie à l'état de carbonate $3\text{CO}_2, 4\text{MgO} + 4\text{H}_2\text{O}$ et le fer et l'alumine à l'état d'oxydes. S'il s'agit de déterminer exactement le poids des matières organiques, on dose l'acide carbonique dans une portion du premier résidu, puis dans le second résidu, on retranche du poids de ce dernier la quantité d'acide carbonique qu'il renferme et on y substitue celui de l'acide carbonique trouvé dans la première pesée.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 634.

(2) *Zeitschrift analytische Chemie*, t. V, p. 11. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 586.

Cette méthode ne donne pas de bons résultats si la magnésie contenue dans l'eau y est à l'état de combinaison organique, ou si l'eau est très-chargée de fer ou de manganèse, puisque le degré d'oxydation de ces deux métaux peut se modifier.

Une cause d'erreur plus considérable est la présence, dans une eau, du chlorure de magnésium, qui se décompose en partie par l'évaporation ; dans ce cas, on ajoute au résidu un poids connu de carbonate de soude anhydre. On opère comme précédemment, et on retranche du poids total celui du carbonate ajouté.

L'auteur termine par l'exposé d'une méthode de dosage des matières organiques, lorsque l'eau contient de la magnésie combinée ou beaucoup de chlorure de magnésium. Cette partie de la note, qui exigerait quelques éclaircissements, n'est pas susceptible d'extrait.

Sur la séparation des matières organiques contenues dans les eaux,
par M. J. LÖEWE (1).

On fait bouillir l'eau jusqu'à expulsion de tout l'acide carbonique, on recueille le dépôt, on le lave, on le fait bouillir avec de l'eau distillée, en ajoutant à de longs intervalles du sel ammoniac cristallisé, tant que l'odeur de l'ammoniaque se manifeste, puis on ajoute à la solution de l'acétate de cuivre tant qu'il se forme un précipité ; on décompose le précipité cuivrique par l'hydrogène sulfuré et on évapore à sec au bain-marie ; dans les recherches de l'auteur, il n'y a jamais eu que des traces de matières organiques mises en liberté, et l'auteur ne peut décider s'il avait affaire aux acides crénique et apocrénique de Berzélius.

L'eau séparée du précipité produit par l'ébullition est concentrée, puis additionnée à froid d'acétate de plomb ; le précipité plombique est d'abord lavé à l'eau bouillante pour lui enlever le chlorure de plomb, puis à l'hyposulfite de soude pour dissoudre le sulfate, finalement il reste une combinaison organique de plomb. La liqueur séparée du précipité plombique est, de son côté, précipitée par le sous-acétate de plomb ; ce nouveau précipité renferme, outre des matières organiques, de l'oxychlorure et du sous-azotate de plomb. Pour retirer la matière organique des précipités plombiques, on décompose ceux-ci par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore au bain-marie ; la matière organique reste ainsi à l'état de vernis, soluble en partie dans l'al-

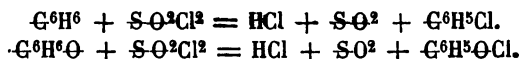
(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. II, p. 23. — *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 597.

cool. Les résidus organiques obtenus par l'auteur étaient exempts d'azote (1).

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chlorure de sulfuryle sur quelques combinaisons organiques, par M. Ed. DUBOIS (2).

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se comporte en général comme un chlorure d'acide, et il était à penser qu'il agirait sur les composés organiques, à la manière du chlorure de carbonyle. Ainsi, en agissant sur la benzine et sur l'acide phénique, il devrait former les composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$; cependant la réaction est toute différente et l'on obtient les dérivés chlorés de ces composés :



Le chlorure de sulfuryle et la benzine ne réagissent l'un sur l'autre ni à froid, ni à l'ébullition; la réaction ne s'établit qu'à 150° dans des tubes scellés; après trois ou quatre heures, la réaction est terminée; lorsqu'on ouvre les tubes, il en sort des torrents d'acide chlorhydrique et de gaz sulfureux, et le contenu du tube ne renferme guère que de la benzine monochlorée. Avec l'acide phénique, la réaction a lieu à la température ordinaire; le phénol chloré, qui constitue la totalité du produit solide de la réaction, se présente en beaux cristaux incolores bouillant à 220°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et les alcalis en solution aqueuse.

Sur les dérivés bromés du camphre, par M. EWARTS (3).

L'auteur, qui s'est déjà occupé précédemment de ce sujet, confirme en partie des résultats de M. Perkin (4), et rectifie quelques faits.

Le camphre bromé ne se sublime pas à la température ordinaire. Le bromure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}, \text{Br}_2$ se décompose lentement, surtout à la lumière, en donnant du camphre bromé $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$.

(1) Rappelons que M. Péligot, dans son travail sur les eaux de Paris, s'est servi avec succès du perchlorure de fer pour la recherche et le dosage des matières organiques. (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 4^e sér., t. III, p. 213.) [1864.] F. L.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 705.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 728, et *Institut*, n° 1705, p. 287.

(4) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 135 (1866).

Lorsqu'on distille le camphre bromé humide, il se dégage du brome et de l'acide bromhydrique et il se régénère du camphre. D'après M. Perkin, le camphre bromé s'unit au brome en donnant un composé solide; l'auteur n'a jamais obtenu qu'un produit liquide très-instable. Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs heures, à 120°, du camphre bromé avec du brome, on obtient, à l'ouverture du tube, un dégagement de BrH. Il se forme en même temps une huile qui, lavée à la potasse, puis dissoute dans l'alcool bouillant et décolorée par du noir animal, donne par le refroidissement des gouttelettes huileuses et de petits cristaux brillants qui sont du camphre bibromé $C^{10}H^{14}OBr^2$. L'odeur de ce corps rappelle celle de l'essence de térébenthine; il est amer, insoluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool que le camphre monobromé, fusible à 114°,5 ou dans l'eau bouillante; il bout à 285° en perdant de l'acide bromhydrique et en se charbonnant; le produit distillé renferme un composé bromé décomposable par l'eau.

Sur les mononitrochlorobenzines et leurs dérivés par réduction,
par M. SOKOLOFF (1).

Dans une note précédente (2), l'auteur a fait voir que ce composé est le même, qu'il dérive du chlorure de phényle ou de la benzine monochlorée. Indépendamment de ce produit cristallisé, il se forme dans les deux cas une combinaison liquide; celle qui dérive de la chlorobenzine (β) bout de 225 à 235°; celle qui dérive du chlorure de phényle (α) bout de 240 à 250°; dans l'un et l'autre cas, elle a pour composition $C^6H^4(AzO^2)Cl$; le rapport entre la quantité de produit liquide et celle du produit solide, est pour la combinaison α , comme 5 : 1 et pour la combinaison β , comme 2 : 1, si l'on emploie de l'acide azotique à 1,49 de densité; avec un acide plus faible ces rapports varient, mais il se forme toujours des produits solides et liquides.

Ces deux combinaisons liquides sont jaunâtres, d'une faible odeur de nitrobenzine. La combinaison α bout à 245°, se solidifie à - 15° en longues aiguilles; sa densité à 0° = 1,377. La combinaison β bout à 232°, se solidifie à - 5° en aiguilles concentriques; sa densité = 1,358. Un mélange d'acides azotique et sulfurique monohydratés agit sur elles en donnant une huile dense, probablement le composé binitré, qu'on obtient aussi avec la mononitrochlorobenzine cristallisée, et qui est vivement attaquée par la potasse alcoolique.

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. x, p. 380. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 621.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 213 (1866).

L'hydrogène, en agissant sur ces différentes benzines chloronitrées, donne lieu à diverses chloranilines C_6H^6ClAz .

Chloraniline de la nitrochlorobenzine solide. — Elle s'obtient par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le composé en solution alcoolique ; sa production est peu abondante. Elle cristallise de sa solution alcoolique en octaèdres réguliers ; elle est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, fond à 64° , est colorée en rose par l'acide sulfurique et le chromate de potasse, en jaune orangé par le chlorure de chaux ; l'acide chromique la résinifie ; le chlorure ferrique la transforme en une poudre violette soluble dans l'alcool. Le sulfate $(C_6H^6ClAz)_2S^2O_4$ forme des lamelles solubles dans l'eau bouillante ; le chlorhydrate cristallise en gros prismes incolores, monocliniques, sublimables, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chloroplatinate forme de grandes lames jaunes.

Monochloraniline α . — S'obtient à l'état d'une huile jaune, très-odorante, se concrétant lentement en lamelles jaunes. Elle ne forme avec les acides organiques que des sels décomposables par l'eau ; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et un peu dans l'eau. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique la colorent en pourpre foncé ; le chlorure de chaux en rouge sale. Les acides minéraux étendus ne la dissolvent pas ; le sulfate ressemble à la naphthaline, il est soluble dans l'eau bouillante. Le chlorhydrate forme des lames et des aiguilles décomposables par l'eau froide. Le chloroplatinate s'obtient avec des solutions alcooliques ; c'est un précipité cristallin jaune, brunissant à l'air.

Monochloraniline β . — Liquide incolore, brunissant à l'air, ne se concrétant pas à 0° , soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau ; se comporte avec les réactifs oxydants comme la modification β . Le sulfate forme des aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorhydrate se présente en lamelles blanches. La base elle-même est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et l'eau la précipite de cette solution ; dissoute au contraire dans HCl concentré, elle n'est pas précipitée par l'eau. Le chloroplatinate forme de longues aiguilles jaunes.

Sur le goudron du bois de hêtre, par M. GORUP-BESANEZ (1).

En traitant la créosote par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, l'auteur a obtenu, autrefois, entre autres produits,

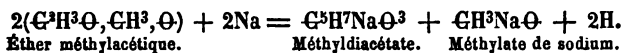
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 609.

un corps cristallisé en lamelles jaunes auquel il a donné le nom d'*hexachloroxylone*, lui assignant la composition $C^{13}H^6Cl^6O^3$. Gerhardt (1), représentait la composition de ce corps par la formule $C^8H^4Cl^4O^2$ qui en fait l'homologue du chloranile ou quinone perchlorée. L'auteur est arrivé maintenant à dédoubler ce corps en deux autres, dont l'un est précisément cet homologue et l'autre un second homologue du chloranile, $C^7H^2Cl^4O^2$; cette séparation se fait en employant le chloroforme qui dissout très-facilement le premier de ces composés, tandis que le second, qui est le plus abondant, y est insoluble à la température ordinaire.

Recherches sur l'acide acétique, par M. R. BRANDES (2).

M. Geuther, en faisant réagir le sodium sur l'acétate d'éthyle, a obtenu l'acide éthylodiacétique, ou éthylène-diméthylène-carbonique (3); pour rechercher si l'éthyle de cet acide provient de l'éthyle de l'éther acétique, ou s'il dérive de la molécule acétique, l'auteur a soumis l'acétate de méthyle à l'action du sodium.

De l'acétate de méthyle, bouillant à 57° et purifié par du sodium dans un courant d'hydrogène, a été traité par 12 p. % de sodium; l'action d'abord assez vive a besoin d'une faible chaleur pour se terminer, le liquide devient jaune et visqueux, et finit par déposer un sel jaune; les eaux-mères de ce sel furent traitées par une nouvelle quantité de sodium. On reprend ensuite le résidu de la cornue par l'éther anhydre avec lequel on continue à laver le sel, qu'on exprime ensuite dans du papier et qu'on dessèche au-dessus de l'acide sulfurique; ce sel est du méthylodiacétate (méthylène-diméthylène-carbonate) de sodium:



La liqueur étherée retient une matière colorante, le méthylate de sodium ainsi que du méthylodiacétate; en évaporant cette liqueur et reprenant le résidu par l'eau, on retrouve de l'alcool méthylique pur et du méthylodiacétate qu'on peut précipiter à l'état de sel de cuivre.

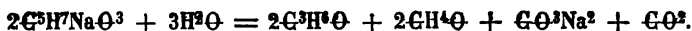
Le méthylodiacétate de sodium est très-peu soluble dans l'éther, solu-

(1) Voir *Traité de Chimie* t. III, p. 24.

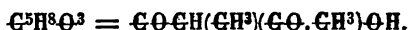
(2) *Jenaische Zeitschrift*, t. III, p. 25. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 454.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 222 (1866).

ble dans l'eau, avec une réaction alcaline; l'eau bouillante le transforme en carbonate, acétate et alcool méthylique :



Acide méthylldiacétique (acide méthylène-diméthylène carbonique)



On l'obtient en décomposant par l'acide acétique la solution aqueuse froide du sel de soude et agitant le mélange avec de l'éther qui dissout l'acide mis en liberté (10 grammes de sel de soude exigent 45^r,5 d'acide acétique); l'éther étant distillé laisse un liquide jaunâtre distillant en grande partie de 162 à 168° et, après rectification, de 165 à 167°; au-dessus de cette température le résidu est fort coloré et abandonne des aiguilles cristallines.

On peut aussi distiller le sel de soude dans un courant d'acide carbonique; dans ce cas, il reste une masse brune dont il sera question plus loin. L'acide méthylldiacétique possède une odeur agréable de fruits; il bout à 169-170° (corrigé); sa densité à + 9° = 1,037. Sa réaction caractéristique est de colorer le chlorure ferrique en rouge cerise ou en rose lorsque les liqueurs sont très-étendues; cette coloration augmente de plus en plus par le repos. Il ne rougit faiblement le tournesol qu'en présence de l'eau. On peut le distiller avec de l'eau sans qu'il se décompose, mais en présence d'un acide énergique, il éprouve la même décomposition que le sel de soude par son ébullition avec l'eau.

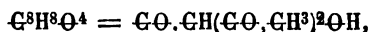
Méthylldiacétate de cuivre $\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^3, \text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$. — En ajoutant de l'acétate neutre de cuivre à l'acide neutralisé par la baryte, il se sépare peu à peu des cristaux d'un sel de cuivre, dont la quantité augmente lorsqu'on ajoute de l'alcool. C'est un sel d'un vert pâle, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Chauffé dans un tube, il fond, noircit et donne un sublimé d'aiguilles incolores. Il se décompose par l'ébullition avec l'eau, en mettant de l'acide méthylldiacétique en liberté.

Le méthylldiacétate d'éthyle $\text{C}^5\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3$ s'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel de sodium, à chaud. C'est un liquide incolore, bouillant à 189°,7 (corrigé); densité à + 14° = 0,995. Il est peu soluble dans l'eau et colore le chlorure ferrique en rouge violet. Il est isomère de l'éthylldiacétate de méthyle qui a une densité un peu plus forte, un point d'ébullition plus élevé et ne colore pas les sels ferriques.

Méthyldiacétate de méthyle $\text{C}^5\text{H}^7(\text{CH}^3)\text{O}^2$; c'est un liquide incolore, d'une odeur de menthe, bouillant à $177^{\circ},4$ (corrigé). Densité à $+ 9^{\circ} = 1,020$; il colore les sels ferriques en rouge violet.

Ammoniaque et méthyldiacétate d'éthyle. — Cet éther, mélangé avec 4 fois son volume d'ammoniaque concentrée, se dissout en partie au bout de quinze jours; la partie non dissoute est transformée en un liquide oléagineux dense qui renferme $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{AzO}^2$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, liquide encore à $- 6^{\circ}$; exposé à à l'air, ce composé se résinifie. Quant à la partie aqueuse, évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, elle abandonne une masse cristalline qui, purifiée par une nouvelle cristallisation dans l'eau, a pour composition $\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^2$. Ce corps fond à $82-83^{\circ}$ et se concrète à 70° ; il a une odeur qui rappelle celle de l'acétamide.

Acide déhydracétique. — Le composé cristallin qui reste, lorsqu'on distille l'acide méthyldiacétique, est identique avec l'acide déhydracétique,



fusible à 109° . Le composé obtenu comme résidu, lorsqu'on distille le méthyldiacétate de sodium dans un courant d'acide carbonique, renferme du *déhydracétate de sodium*.

Sur l'acide formique et sur l'acide valérique,
par M. E. GREINER (1).

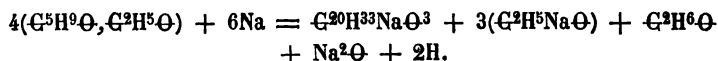
Action du sodium sur le formiate d'éthyle. — Le formiate d'éthyle, bouillant à 56° , a été traité par le sodium, dans un courant d'hydrogène; le sodium est attaqué énergiquement, avec élévation de température; il se recouvre d'une matière volumineuse d'un jaune clair, se détachant facilement; la liqueur devient visqueuse; en distillant l'éther formique non attaqué, lorsque le sodium se dissout en restant brillant, il est complètement pur et le résidu salin de cette distillation est du formiate de soude. Le formiate d'éthyle ainsi purifié est attaqué par le sodium en se colorant en brun, mais le sodium reste brillant; l'opération est terminée lorsqu'il s'est dissous environ 10 p. $\%$ du poids de l'éther formique; par la distillation du produit au bain-marie, il passe de l'alcool, et le résidu brun se concrète par le refroidissement. Ce résidu est en partie soluble dans l'éther; la partie insoluble, suffisamment lavée à l'éther, est incolore; la liqueur éthérée abandonne, après

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. III, p. 41. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 460.

la distillation de l'éther, de longues aiguilles souillées par une matière brune : ces aiguilles sont de l'éthylate de sodium. Quant à la partie insoluble dans l'éther, elle s'est trouvée formée uniquement de formiate de soude. Il ne se produit donc pas d'acide éthylidiformique dans la réaction du sodium sur la formiate d'éthyle.

Action du sodium sur le valérate d'éthyle. — MM. Geuther et Greiner ont déjà fait connaître les résultats de cette action (1), l'auteur a poursuivi l'étude des corps qui en dérivent. Ces produits sont de deux sortes : l'un d'eux est un acide cristallisable, l'autre un produit huileux ; on les extrait tous deux du produit brut par l'éther qui les dissout ; enfin on les sépare l'un de l'autre par l'alcool bouillant qui dépose les cristaux par le refroidissement, tandis que le produit liquide reste dissous.

L'acide cristallisé a pour composition $C^{20}H^{34}O^3$; l'auteur représente sa constitution par la formule $C^5H^7(C^3H^9)^2.(C^3H^9O)O^2$ et donne à cet acide le nom de *divalérylène-divalérique* ou de *divalérylène-dibutylène-carbonique*. Sa formation peut se représenter par l'équation :



Cet acide cristallise en tables rhomboïdales transparentes, fusibles entre 125°,5 et 128°,5 ; il distille sans altération à 295°. Après sa fusion ou sa distillation, il constitue une masse amorphe qui a les mêmes caractères de solubilité que l'acide cristallisé, c'est-à-dire qu'elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Conservé longtemps, surtout à une haute température, cet acide paraît se modifier ; il devient jaune ; il est alors accompagné de gouttelettes huileuses.

C'est un acide très-faible. Le *sel de baryte* est incristallisable ; le *sel de cuivre*, que l'on obtient par double décomposition avec le sel de baryte (obtenu directement), est un précipité floconneux d'un vert pâle, qui, par la dessiccation, se fonce en couleur et s'agglutine ; il fond à 80° et est insoluble dans l'alcool.

Le *sel de soude* s'obtient directement ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; sa réaction est alcaline ; l'acide carbonique le décompose. Il donne avec les sels de zinc, de plomb et d'argent, des précipités floconneux blancs.

L'éther de cet acide s'obtient par l'action à 180° de l'iodure d'éthyle sur le sel de soude ; il bout entre 250 et 280°.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 218 (1866).

L'acide oléagineux renferme $C^{12}H^{22}O^3 = C^5H^8(C^5H^9O)(C^2H^5)O^3$; c'est l'*acide éthyl-divalérique*. Il n'est presque pas fluide à la température ordinaire, jaunâtre, d'une odeur valérique désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un acide plus énergique que le précédent; son sel de soude n'est pas décomposé par l'acide carbonique, car on obtient ce même sel en traitant l'acide libre par du carbonate de soude; c'est une masse résineuse jaune, soluble dans l'alcool. Sa solution, ajoutée à des sels de baryte, de chaux, de plomb, de zinc, y forme des précipités résineux; le précipité cuivrique est floconneux et devient peu à peu grenu et cristallin.

Indépendamment de cet acide, la réaction donne lieu à un autre produit huileux qui se sépare en plusieurs portions par des distillations fractionnées. La portion qui passe à 100° est un mélange d'alcool et d'éther valérique; de 130 à 140° , il passe de l'éther valérique pur; de 180 à 190° , il passe un liquide acide qui, débarrassé d'acide valérique libre et d'éther valérique, renferme $(C^{10}H^{17})^2O$. La portion distillant de 200 à 240° renferme $C^{12}H^{26}O^2 = C^5H^{10}, C^2H^5O, C^5H^{11}O$ (*éthyl-amy-l-valéral*); c'est un liquide doué d'une odeur de fruits, d'une densité égale à $0,875$ à $+ 13^\circ$. La portion qui passe à 230° est un corps bien cristallisé, fusible à 65° , soluble dans l'éther et dans l'alcool d'où on peut l'extraire cristallisé; il renferme $C^{22}H^{48}O^5$ (?). Enfin de 250 à 300° , il passe une huile brune miscible à l'alcool et à l'éther; les analyses de cette portion conduisent à la formule $C^{10}H^{18}O$. C'est le produit le plus abondant; il est très-probablement identique avec celui que M. Borodine a obtenu en faisant réagir le sodium sur le valéral.

Sur l'acide éthylsulfureux, isomère de l'acide éthylsulfurique,
par M. H. ENDEMANN (1).

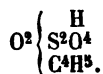
On sait qu'en traitant le mercaptan par l'acide azotique, il se forme un acide qu'un grand nombre de chimistes appellent acide éthylsulfureux et dont ils expriment la constitution par la formule suivante :



D'autres chimistes, et parmi eux MM. Kékulé, Kolbe et l'auteur, regar-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 333. (Nouv. sér., t. LXIV.)
Décembre 1866.

dent cet acide comme un dérivé de l'acide sulfurique. Sa formule devient alors



Le véritable acide éthylsulfureux ne serait pas encore connu.

Action de l'acide sulfureux sur l'alcool sodé.

Lorsqu'on fait agir une solution alcoolique d'acide sulfureux sur l'alcool sodé, en ayant soin de faire usage d'alcool absolu et de conserver une réaction alcaline au mélange, il se forme un précipité abondant de sulfite neutre de soude; aucun produit renfermant du carbone et de l'hydrogène ne prend naissance.

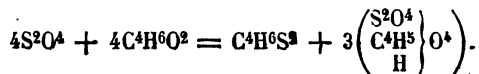
En mettant en réaction l'alcool sodé avec l'acide sulfureux dans la proportion de 2 équivalents du premier pour 1 du second, il se produit encore du sulfite neutre de soude et la liqueur ne renferme que des traces d'un sel de soude, qui avec les acides dégage de l'acide sulfureux.

Si on ajoute plus d'un équivalent d'acide sulfureux, celui-ci entre en combinaison. Un pareil mélange, soumis à la distillation, fournit un liquide qui n'a pas l'odeur de l'acide sulfureux; mais au bout de quelque temps, l'humidité de l'air intervenant, l'acide sulfureux se dégage et il se forme les produits de l'action de l'alcool sur l'acide sulfureux, savoir : du mercaptan et de l'acide sulfurique (1).

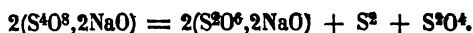
Bisulfite de soude. — A une basse température, l'acide sulfureux s'unit au sulfite de soude neutre pour former du bisulfite; ce sel se produit à l'état cristallisé lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux sec dans de l'alcool sodé étendu et refroidi par un mélange réfrigérant.

A la température ordinaire, le bisulfite ne se décompose qu'à la longue. Exposé pendant quelque temps à 80° centigr. environ, il perd 1 équivalent d'acide sulfureux, et il reste un mélange de sulfite et de sulfate, l'un et l'autre neutres. Lorsqu'on ajoute au bisulfite de l'alcool et qu'on soumet à la distillation, il se volatilise de l'acide sulfu-

(1) L'auteur a constaté que l'alcool agit sur l'acide sulfureux d'une manière analogue à celle de l'eau. En effet, lorsqu'on fait chauffer de l'alcool absolu avec de l'acide sulfureux en vase clos, il se forme du mercaptan et de l'acide éthylsulfurique; la réaction a lieu en vertu de l'équation suivante :



reux et il reste du sulfite neutre. Lorsqu'on le chauffe rapidement, il se forme du sulfite neutre, du soufre et de l'acide sulfureux, ainsi que le fait voir l'équation suivante :



Action du sulfite d'éthyle sur la potasse.

Le sulfite d'éthyle en solution alcoolique agit sur une solution alcoolique d'hydrate de potasse; il se forme du sulfite neutre de potasse et de l'alcool et très-peu de sel organique; la réaction se passe de la même manière si, pour un équivalent de sulfite d'éthyle, on prend un équivalent d'hydrate de potasse, mais si on emploie de la potasse dissoute dans l'alcool à 50 p. 0/0, ou simplement une lessive de potasse, on obtient de l'éthylsulfate de potasse. M. Carius avait déjà fait voir que l'acide qui se produit dans cette circonstance est identique avec celui qu'on obtient par l'oxydation du mercaptan. Les expériences de l'auteur ne l'ont donc pas amené au but qu'il s'était proposé et il reste encore à faire connaître le véritable acide éthylsulfureux (1).

Sur les acides chloronitrobenzoïque, chloronitrosalylique et chloronitrodraeylique, par MM. HÜBNER et SCHULZE (2).

L'acide chlorobenzoïque, comme l'acide bromobenzoïque(3) donne au moins deux acides chloronitrobenzoïques, ayant la même composition.

L'acide α peu soluble, même dans l'eau bouillante, fond vers 225°-230°. Son sel de baryte forme des aiguilles peu solubles qui ont pour composition $[\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}(\text{AzO}^2)\text{O}^2]^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$. Le sel de chaux est, aussi peu soluble; il cristallise avec $2\text{H}^2\text{O}$. Son éther présente des cristaux très-bien formés.

L'autre acide est assez soluble dans l'eau; il fond entre 135 et 137°. On peut même le fondre sous l'eau. Sa purification est très-difficile.

L'acide chloronitrosalylique, obtenu déjà par M. Kekulé, en traitant l'acide chlorosalylique par l'acide azotique, fond à 164°-165° et même à 161°; il présente des aiguilles capillaires ou aplaties, formant des masses nacrées; il est assez soluble.

(1) L'éthylsulfate de potasse, préparé avec le sulfite d'éthyle, dégage au bout de peu de temps du sulfure d'éthyle; en même temps il se forme du sulfate de potasse. Le sel de potasse préparé avec le mercaptan présente le même caractère, ainsi que l'auteur l'a constaté.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 614.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 176 (1867).

Le sel de chaux $(C^7H^3Cl(AzO^2)O^2)^2Ca + 2H^2O$, forme des cristaux aciculaires réunis en étoiles; il est peu soluble.

Le sel de magnésie $(C^7H^3Cl(AzO^2)O^2)Mg + 8H^2O$ forme de grosses tables rhomboïdales très-solubles. *Le sel de baryte* qui renferme H^2O forme de petites aiguilles solubles. *L'éther* $C^7H^3Cl(AzO^2)O^2, C^2H^5$ fond à 28-29°.

L'acide nitrochlorosalylique, obtenu par l'action de $PhCl^5$ sur l'acide nitrosalylique, est plus difficile à purifier que les précédents; il en est de même pour ses sels, qui paraissent être plus solubles.

L'acide chloronitrodracylique, obtenu par l'acide chlorodracyle, fond à 178-180°; il est peu soluble dans l'eau froide et se dépose en petites aiguilles de sa solution bouillante. Le sel d'argent



forme des aiguilles incolores; le sel de baryte, des aiguilles peu solubles, efflorescentes, renfermant $(C^7H^3Cl(AzO^2)O^2)^2Ba + 4H^2O$. Le sel de magnésie qui renferme $5H^2O$ cristallise difficilement. *L'éther* forme de petites aiguilles fusibles à 58°.

L'acide chloronitrodracylique, obtenu par l'oxydation du chloronitrotoluol, présente presque les mêmes caractères; il fond à 180-182°; son éther fond à 59-61° et ses sels présentent des caractères identiques.

Sur les huiles siccatives, par M. MÜLDER (1).

L'auteur a trouvé pour la composition élémentaire des huiles siccatives :

	Huile de lin colorée.	Huile de lin incolore.	Huile de pavot.	Huile de noix.	Huile de chènevis.
Carbone	76,9	77,0	76,6	76,1	76,0
Hydrogène	11,1	11,2	11,2	11,3	11,3
Oxygène	12,0	11,8	12,2	12,6	12,3

Toutes ces huiles renferment de l'acide linoléique et un peu d'acide oléique; l'huile de lin renferme en outre les acides palmitique et myristique; l'huile de pavot et l'huile de noix contiennent les acides myristique et laurique. L'huile de lin renferme, en somme 34 à 95 p. % d'acides gras, l'huile de pavot, 94 à 94,5, l'huile de noix fraîche, 94,3, l'huile du commerce, 90,4 à 90,9 et l'huile très-ancienne, 87,7. L'huile de chènevis en renferme 93,1 et l'huile d'olive ancienne, 93,8.

Pour séparer les acides gras de l'huile de lin, l'auteur l'a saponifiée

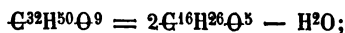
(1) *Archives néerlandaises*, t. 1, p. 141. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. 11, p. 452.

par la potasse et a précipité la solution aqueuse par l'acétate de plomb. Le précipité plombique a été épuisé par l'éther, puis décomposé par l'acide chlorhydrique; les acides ainsi mis en liberté ont été alors soumis à la cristallisation dans l'alcool; l'acide palmitique cristallise le premier, puis l'acide myristique; l'acide linoléique reste dans les eaux-mères, mais en partie oxydé (acide oxylinéolique). L'huile de lin renferme environ 10 p. % d'acides palmitique et myristique.

Lorsqu'on traite, par l'éther, de l'huile de lin complètement desséchée, on dissout, outre les acides gras solides, un acide oléagineux qu'on obtient aussi en épuisant le précipité plombique par l'éther; distillant celui-ci et reprenant à plusieurs reprises le résidu par l'éther, on obtient finalement un sel plombique fournissant un acide analogue à l'acide oléique et qui est probablement un produit d'oxydation.

L'acide linoléique, obtenu par le procédé de M. Schüler, en saponifiant l'huile de lin par la potasse, décomposant le savon par l'acide sulfurique et soumettant à l'action d'un mélange réfrigérant la solution des acides gras mis en liberté, a la composition que lui assigne M. Schüler, c'est-à-dire $C^{16}H^{28}O^2$. Cet acide rougit à l'air; ses sels alcalins, seulement, sont solubles dans l'eau; l'alcool bouillant dissout les sels de chaux et de baryte; les sels de chaux, de cuivre, de zinc, de plomb sont solubles dans l'éther. Le sel de plomb, en solution éthérée, exposé à l'air, se recouvre d'une pellicule blanche $C^{16}H^{25}PbO^6$, qui fournit un acide blanc, résineux, rougissant par la chaleur, et donnant des sels incristallisables; l'acide linoléique lui-même, exposé à l'air, s'oxyde et se transforme en *acide oxylinéolique* $C^{16}H^{26}O^3 + H^2O$; ce dernier ne devient complètement solide qu'au bout de plusieurs mois, et est alors transformé en une substance neutre insoluble dans l'éther, la *linoxyne* $C^{32}H^{54}O^{11}$; la présence de l'éther hâte cette transformation.

L'*acide oxylinéolique* s'obtient en décomposant le sel de plomb par HCl étendu; l'acide, d'abord blanc, rougit rapidement; après purification c'est un acide résineux très-fusible, soluble dans l'alcool et dans l'éther, à réaction acide. Sa formule est :



le sel de soude a pour composition :



Ce même acide se produit lorsqu'on chauffe la linoxylene à 100°.

Lorsqu'on chauffe le linéolate de plomb à 100°, une partie de l'acide s'oxyde et le sel finit par avoir pour composition :



L'acide oxylinoléique rouge, exposé au soleil en couches minces, redevient incolore.

L'huile de lin, soumise à une distillation sèche ménagée, laisse un résidu foncé, poisseux, $C^{32}H^{54}O^3$, qui peut être considéré comme l'*anhydride linoléique* ; l'ammoniaque n'agit pas sur ce corps. Il se dissout dans la potasse et HCl en sépare alors un acide dont le sel de plomb renferme $C^{32}H^{53}PbO^3$. En contact pendant un mois avec de l'acide azotique fumant, il se transforme en un corps spongieux rouge,



Les produits volatils de la distillation sont de l'acrokéine et les acides acrylique, sébacique, palmitique et myristique. L'huile de pavot et l'huile de noix se comportent de même à la distillation.

L'huile de lin, exposée en couches minces au soleil, donne de la *linoxyme* et des acides carbonique, formique, acétique et acrylique, en même temps qu'un peu d'acide glycérique. Les huiles de noix et de pavot donnent les mêmes produits. La chaleur et la lumière solaire ainsi que la présence d'oxydes métalliques, activent la dessiccation. L'action de l'oxyde de plomb sur l'huile de lin a pour résultat de séparer les acides gras solides et de produire l'anhydride linoléique. Pour obtenir une huile très-siccative, l'auteur recommande de faire bouillir doucement l'huile, pendant deux heures, au contact de l'air, avec 3 parties de minium. On laisse déposer, on décante le liquide dans des boîtes de plomb qu'on recouvre d'une plaque de verre et qu'on expose aux rayons du soleil.

Sur les produits de la distillation sèche des sulfobenzoydates,
par M. J. STENHOUSE (1).

Purification de la benzine. — On mélange la benzine du commerce, bouillant entre 80 et 90°, avec un vingtième de son volume d'acide sulfurique concentré et on fait bouillir pendant 8 à 10 heures dans un appareil à reflux. Il se forme une masse noire poisseuse, il se dégage de l'acide sulfureux et la benzine prend une couleur d'un brun rougeâtre ou d'un pourpre foncé; on la sépare; on lave avec un peu d'eau et on recommence le traitement encore une ou deux fois, en chauffant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 284. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1868, et *Proceedings of the London royal Society*, t. XIV, p. 354.

moins longtemps, jusqu'à ce que l'acide ne produise plus de coloration. Dans cette opération, on perd de 10 à 20 p. $\%$ de benzine, selon le degré de pureté de celle-ci, et il se forme un peu d'acide sulfobenzidique.

Préparation de l'acide sulfobenzidique. — On fait chauffer au bain de sable, pendant 8 à 10 heures dans un appareil à reflux, quatre volumes d'acide sulfurique concentré avec cinq volumes de benzine purifiée. Le matras dans lequel se fait l'opération doit être à fond large, afin que la réaction ait lieu sur une grande surface.

Sulfobenzidates. — On sépare l'acide sulfobenzidique de la benzine non attaquée, on fait dissoudre dans un volume d'eau 20 fois plus grand que celui de l'acide sulfurique employé, on fait bouillir, on neutralise avec le carbonate de calcium, on ajoute encore 10 parties d'eau, on fait bouillir encore quelques instants et on sépare le sulfate de chaux par filtration. On obtient par la concentration le sulfobenzidate de calcium. Le sel de baryte est obtenu d'une manière analogue. On prépare les sels des métaux alcalins en précipitant la solution de sel de calcium par le carbonate correspondant. De cette manière, l'auteur a obtenu avec la benzine purifiée près du double de son poids de sulfobenzidate de sodium.

On obtient facilement les sulfobenzidates de cuivre, de zinc, etc., en précipitant le sel de baryte par les sulfates métalliques. Le sel de cuivre, préparé avec une solution aqueuse ou alcoolique, constitue, suivant l'auteur, de très-petits cristaux, très-solubles. Mitscherlich a obtenu ce même sel sous la forme de beaux cristaux volumineux (1).

Décomposition du sulfobenzidate de sodium. — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche du sulfobenzidate de sodium sec et pulvérisé, et qu'on a soin de n'opérer que par portions de 25 à 30 grammes, on obtient une huile et une liqueur aqueuse surnageante et des gaz carbonique et sulfureux. Le sel de sodium fournit de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de son poids d'huile. Celle-ci, soumise à la distillation, commence à bouillir à 80° et le point d'ébullition s'élève lentement jusqu'à 110° . Ce qui passe entre ces deux températures est un peu d'eau et de benzine. Ensuite la température s'élève rapidement à 290° ; presque tout se volatilise et on obtient un résidu noir bitumineux. Chauffé davantage, ce dernier abandonne encore une matière huileuse, qui, soumise à la rectification, fournit d'abord une substance bouillante à 290° ; au-dessus de 300° , il passe un liquide qui, au bout de plusieurs semaines, dépose quelques cristaux.

(1) *Traité de chimie organique*, Gerhardt, t. III p. 72.

Le liquide bouillant entre 290 et 300° constitue environ les 2/3 du poids de l'huile brute.

Lorsqu'on rectifie de nouveau ce qui a passé entre 290 et 300°, presque tout se volatilise à 292°,5. On purifie enfin, en rectifiant dans un courant d'hydrogène. Le composé ainsi obtenu est du *sulfure de phényle* $C^{12}H^{10}S$ ou un *isomère*. Il est incolore à l'état de pureté, a une odeur aromatique un peu alliagée, un pouvoir réfringent considérable. Densité 1,119. Point d'ébullition, 292°,5. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, miscible en toutes proportions avec l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Sa dissolution alcoolique fournit avec le perchlorure de platine un faible précipité floconneux, qui, au bout de quelque temps, se change en une huile rougeâtre. L'azotate d'argent et le perchlorure de mercure ne donnent point de précipité.

Lorsqu'on fait agir à chaud de l'acide sulfurique sur le composé $C^{12}H^{10}S$, il se forme un acide dont le sel de calcium est très-soluble. Les lessives alcalines aqueuses et alcooliques n'ont pas d'action à froid. La potasse caustique solide le décompose à chaud avec formation de produits particuliers non encore étudiés.

Action des corps oxydants sur le sulfure de phényle; sulfobenzolène.— L'acide azotique concentré exerce une action violente; il se produit une grande quantité de vapeurs nitreuses. On fait bouillir ce mélange pendant une à deux heures, en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités d'acide. Le liquide ainsi obtenu est versé dans une grande masse d'eau; il se forme une matière cristalline d'un jaune pâle; on dessèche, on pulvérise, on lave avec de l'éther, on fait cristalliser une à deux fois dans la benzine et plusieurs fois dans l'alcool, et on recueille à part les portions qui se déposent les premières. De cette manière, on obtient de beaux cristaux monoclinométriques de sulfobenzolène. Il reste dans l'eau-mère beaucoup de cette même substance et une petite quantité d'une autre combinaison qui cristallise en longues aiguilles.

Il existe un procédé plus simple pour la préparation du sulfobenzolène. On fait bouillir dans un matras, muni d'un appareil à reflux, 10 parties d'eau, 5 parties d'acide sulfurique et 2 parties de sulfure de phényle; pendant l'opération on ajoute 3 parties de bichromate de potassium par petites portions. La masse cristalline ainsi obtenue est lavée avec de l'eau, purifiée par cristallisation dans la benzine et dans l'alcool. En opérant de cette manière, on obtient un poids de sulfobenzolène égal à celui du sulfure de phényle employé.

La composition du sulfobenzolène est la suivante : $C^{12}H^{10}SO^2$ (1). C'est un isomère du sulfobenzide de Mitscherlich.

Le sulfobenzolène cristallise en prismes rhombiques obliques, assez volumineux. Il est assez soluble dans la benzine, très-soluble dans l'alcool bouillant et s'en sépare sous forme de cristaux, qui rappellent ceux du chlorate de potassium. Il est soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, un peu soluble dans l'eau bouillante. Il fond à 126° et se volatilise à une température beaucoup plus élevée.

Le sulfobenzolène forme avec l'acide sulfurique concentré une dissolution qui peut être soumise à l'ébullition sans altération, pour régénérer du sulfobenzolène par une addition d'eau.

Les alcalis aqueux n'ont pas d'action; mais les alcalis caustiques, à chaud, donnent naissance à de nouveaux composés. Un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique dissout à la longue le sulfobenzolène et il se dégage des vapeurs rouges; lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'eau, on obtient un précipité abondant que l'alcool bouillant dissout en petites proportions et qui se dépose sous forme de petites aiguilles cristallisées pendant le refroidissement.

Décomposition du sulfobenzidate de calcium. — Ce sel se décompose moins facilement que le sel de sodium; il exige une température très-élevée et ne fournit qu'un seizième environ de son poids de sulfure de phényle. L'huile brute commence à bouillir à 80° ; entre cette température et 10° , il passe un peu d'eau et de benzine. Au delà, le point d'ébullition s'élève rapidement à 280° et entre 280° et 300° il passe environ $1/5$ de la quantité totale de l'huile brute. Ce qui passe au delà de 300° , se solidifie presque entièrement pendant le refroidissement, et renferme la même substance qui fournit en petite quantité l'huile brute du sel de sodium pendant la rectification.

La portion passant entre 280 et 300° fournit, lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, des cristaux qui sont lavés à l'eau et dissous dans la benzine bouillante; pendant le refroidissement, il se dépose quelques cristaux de sulfobenzolène et une grande quantité du corps cristallisant en aiguilles et que l'huile renfermait probablement déjà avant l'oxydation.

Décomposition du sulfobenzidate d'ammonium. — Ce sel, fusible à 200° environ, se décompose facilement à une température relativement basse. Il se volatilise beaucoup de bisulfite d'ammonium et de benzine, un peu de sulfobenzidate d'ammonium et une matière cristalline qui

(1) $C = 12$; $S = 32$; $O = 16$; $Ar = 14$; $H = 1$.

est de la sulfobenzidamide. La benzine obtenue fournit, lorsqu'on la rectifie, un peu d'huile dense, qui bout à une température élevée et abandonne des cristaux par le refroidissement. Cette huile fournit par l'oxydation une matière qui est sans doute du sulfobenzolène.

Sulfobenzidamide. — La matière cristalline qui se forme pendant la distillation du sel d'ammonium et qui s'élève à 1 et 1/2 p. $\%$, est lavée avec de l'eau froide, dissoute dans l'eau bouillante et filtrée. Pendant le refroidissement, la sulfobenzidamide se sépare sous forme cristalline. On la purifie, en faisant cristalliser une ou deux fois dans l'alcool et une fois dans l'eau bouillante. Sa composition est exprimée par la formule suivante : $C^6H^7AzSO^2$; elle répond à celle du sulfobenzidate d'ammonium, moins un atome d'eau :



Les cristaux de sulfobenzidamide forment de grandes écailles micacées, très-brillantes, ressemblant à la naphthaline; elle fond à 153° et cristallise par le refroidissement. Elle est volatile à une température plus élevée. On ne parvient que difficilement à réduire les cristaux en poudre. Une lessive alcaline concentrée décompose la sulfobenzidamide; il se dégage de l'ammoniaque et il se forme en même temps du sulfobenzidate de potassium. Les acides faibles ont peu ou point d'action.

Sur la présence de l'acide glycolique dans le règne végétal,
par M. ERLIENMEYER (1).

L'auteur a déjà constaté, en 1864, la présence de cet acide dans les raisins; il a repris ses expériences et a trouvé que les raisins qui n'ont pas atteint leur maturité renferment seuls de l'acide glycolique; cet acide, à peine formé, se transforme en d'autres produits.

Sur les produits de la distillation sèche des glycolates,
par M. W. MEINTE (2).

Dans la distillation sèche des glycolates de cuivre et d'aluminium, il se forme du dioxyméthylène, mais en si faible quantité que ce mode de préparation du dioxyméthylène n'est pas avantageux. Le glycolate de cuivre fournit principalement de l'acide glycolique; le glycolate

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 639.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 257. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

d'aluminium en donne moins et éprouve une décomposition plus avancée. Dans les deux cas, il se dégage beaucoup de gaz renfermant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de glycolate de calcium et de chaux, la réaction est différente; on obtient du carbonate de chaux et un liquide huileux ressemblant à du goudron, qui, soumis à la distillation, fournit une huile épaisse riche en oxygène; mais on ne rencontre pas de dioxyméthylène parmi les produits de la distillation.

Sur l'éther et la triamide de l'acide triglycolamidique, et sur la constitution des urées, par M. W. HEINTZ (1).

Triglycolamidate d'éthyle $\text{Az} \left(\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix} \right) \left\{ \oplus \right\}^3$. — On fait réagir du triglycolamidate d'argent sur un excès d'iodure d'éthyle en vase clos et au bain-marie pendant 6 à 8 heures. On ne peut dépasser la température de l'ébullition, car le sel d'argent ferait explosion.

Le triglycolamidate d'éthyle est un liquide ordinairement coloré en jaune pâle, probablement incolore à l'état de pureté, bouillant de 280 à 290° centigr. en se décomposant un peu. Il a, à la température ordinaire, une odeur de fruit qui, à chaud, devient un peu plus intense; il brûle avec une flamme peu colorée. A la température ordinaire et à celle de l'ébullition, il est plus soluble dans l'eau qu'à des températures comprises entre ces deux limites. Il est soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau trouble une solution alcoolique concentrée. L'acide chlorhydrique bouillant, ainsi que les alcalis, le décomposent en acide triglycolamidique.

Lorsqu'on sature l'ammoniaque avec une solution alcoolique concentrée, il se dépose au bout de quelque temps de petites aiguilles cristallines, qui sont la triamide de l'acide triglycolamidique.

Triamide de l'acide triglycolamidique $\text{Az} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix} \right\}^3$. — Ce composé peut être envisagé comme de l'ammoniaque dans laquelle les 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par des quantités équivalentes d'oxéthylène-ammonium $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}, \text{H}, \text{H})$. On purifie cette substance par cristallisation dans l'alcool; les cristaux sont des feuilles microscopiques, incolores, douces au toucher, assez solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et se déposant pendant le refroidissement.

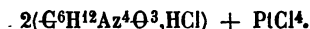
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 264. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866.

dissement sous forme de tables rectangulaires dont les arêtes ont souvent des troncatures de $146^{\circ},30'$ à $123^{\circ},30'$. La soude décompose l'amide et il se dégage de l'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse de triamide, il se dégage de l'ammoniaque en abondance.

La triamide se dissout dans les acides à froid en s'y combinant; cependant une partie se décompose et il se forme un sel ammoniacal. L'ébullition active cette décomposition.

Chlorhydrate de trioxéthylène-ammonamine $C^6H^{12}Az^4O^3.HCl$. — Ce composé s'obtient sous forme de prismes rhombiques dont les angles ont en moyenne 56 et 124° . Ces prismes ont généralement des faces terminales droites, souvent les arêtes aiguës sont tronquées sous un angle de 123° . Cette combinaison est acide, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther; lorsqu'on la chauffe, elle fond, brunit, se boursouffle et dégage des vapeurs blanches.

Le chlorhydrate forme avec le perchlorure de platine le composé suivant :



Ce dernier constitue de belles tables rectangulaires brillantes d'un jaune d'or foncé, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Le chlorhydrate se combine aussi avec le chlorure d'or et forme le composé suivant :



Celui-ci est d'un jaune d'or brillant et constitue des cristaux feuilletés allongés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, un peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther anhydre.

Le chlorhydrate forme avec le perchlorure de mercure une combinaison cristallisée.

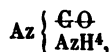
La triamide se combine avec les acides azotique, sulfurique et oxalique en donnant des sels cristallisés; elle est soluble dans l'acide acétique.

L'auteur termine son mémoire par les réflexions suivantes :

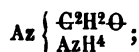
La triamide de l'acide triglycolamidique, bien qu'elle renferme 4 atomes d'azote, ne peut se combiner qu'à une seule molécule d'acide. Il existe toute une classe de corps dont le nombre d'atomes d'azote est supérieur au nombre de molécules d'acide auxquels ils peuvent se combiner : ce sont les urées. Elles renferment un radical oxygéné comme la triamide en question. Il est donc naturel de comparer la triamide aux urées.

Il existe entre l'urée normale et les urées composées le même rapport qu'entre l'éthyl-, la méthyl-, la diéthylamine, etc., et l'ammoniaque. Elles saturent toutes une seule molécule d'acide et renferment le radical diatomique carbonyle. Rien n'empêche de généraliser la définition des urées et d'appeler urée *tout composé qui, avec une constitution analogue à celle de l'urée normale, renfermera un radical diatomique autre que le carbonyle, et qui, tout en contenant 2 atomes d'azote au plus, n'est que monacide.*

Une combinaison de ce genre se formera probablement en décomposant l'éther du glycolle par l'ammoniaque. Maintenant si l'urée est



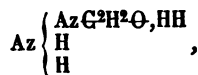
ce nouveau composé sera :



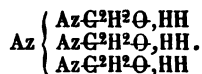
il sera à la triamide triglycolamidique ce que le glycolle est à l'acide triglycolamidique. Mais comme dans la triamide le radical $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$ doit être nécessairement compris dans l'ammonium, il faut admettre que la même relation a lieu pour la glycollamide, et nous ne tra-
duirons plus sa constitution par la formule



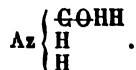
mais par



et la triamide deviendra



La première est l'oxéthylène-ammonamine, la seconde la trioxéthylène-ammonamine, et comme l'urée a une constitution analogue à celle de l'oxéthylénammonamine et qu'elle se produit dans des circonstances analogues, à savoir lorsque l'ammoniaque agit sur l'uréthane (éther carbamique), on lui assignera la formule :



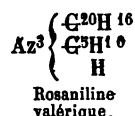
L'urée est la carbonammonamine, c'est-à-dire l'amide de l'acide carbonique, de même que l'oxéthylène-ammonamine est l'amide du glycolle, c'est-à-dire de l'acide oxéthylénamique.

Dérivés de la rosaniline, par M. Hugo SCHIFF (1).

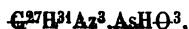
Le sulfite de rosaniline se dissout facilement dans l'acide sulfureux et la solution jaune renferme le sel, en partie sous la forme de sel de leucaniline, en partie sous la forme de polysulfite de rosaniline incolore et incristallisable.

Si l'on agite une solution sulfureuse diluée soit de sulfite, soit de tout autre sel de rosaniline avec quelques gouttes d'une aldéhyde, il se dégage de l'acide sulfureux, la solution se colore en rouge, puis en violet, et peu à peu il se forme un précipité constitué par de petites écailles cristallines, d'un violet cuivré.

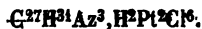
Si l'on traite les solutions sulfureuses diluées de l'acétate ou du chlorhydrate de rosaniline, à plusieurs reprises, par de petites quantités d'aldéhyde benzoïque, cœnanthique ou valérique, en ayant soin que le sel de rosaniline reste toujours en léger excès, on obtient les chlorhydrates des nouvelles bases :



Ces sels ne renferment qu'un seul équivalent d'acide. Quant aux sels à 3 équivalents d'acide, ils n'ont pu être obtenus. Le composé cœnanthique forme un arséniate de couleur cuivrée,



et un chloroplatinate jaune,



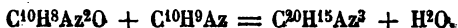
L'équivalent d'hydrogène typique qui existe encore dans ces bases peut être remplacé par de l'éthyle, soit à 100° par l'action de l'iodeure d'éthyle sur la solution alcoolique, soit à la température ordinaire en faisant agir sur cette solution, par petites portions à la fois, l'iode et le phosphore, c'est-à-dire l'iodeure d'éthyle à l'état naissant. Les sels de ces bases sont insolubles dans l'éther, dans l'eau et dans les acides, mais ils se dissolvent aisément dans l'alcool, en donnant une solution violette.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 182 (1867).

Sur l'action de l'acide azoteux sur la naphtylamine,
par M. E. F. CHAPMAN (1).

MM. Perkin et Church (2) en faisant agir l'hydrogène naissant sur la dinitronaphtaline ont trouvé qu'il se formait de l'azodinaphtyldiamine; l'auteur, en répétant l'expérience, n'a pas obtenu le même résultat. Il se forme dans ce cas un composé coloré en vert foncé ayant des propriétés basiques très-faibles, donnant avec l'alcool une solution d'un vert assez clair. L'alcool renfermant de l'acide chlorhydrique en dissout davantage; il se produit un liquide vert olive sale. L'ammoniaque élimine de ces solutions le corps avec sa couleur primitive. Cette substance n'a pu être obtenue à l'état cristallisé.

Lorsqu'on fait agir du zinc et de l'acide chlorhydrique sur un mélange de dinitronaphtaline et de nitronaphtaline en solution alcoolique, il se forme de l'azodinaphtyldiamine. Ce fait s'explique de la manière suivante : la dinitronaphtaline fournit de la ninaphtylamine $C^{10}H^8Az^2O$ (3) et la nitronaphtaline de la naphtylamine $C^{10}H^9Az$. Ces deux composés s'unissent et il y a élimination d'eau. L'équation suivante rend compte de la réaction :



Dans la préparation de l'azodinaphtyldiamine on prend pour 1 équivalent d'acide azoteux 2 équivalents de naphtylamine (4); lorsqu'on ne prend qu'un seul équivalent de naphtylamine, il se forme encore de l'azodinaphtylamine et une matière gommeuse. Lorsqu'on traite une dissolution acide de chlorhydrate de naphtylamine par une solution d'un azotite, il y a *dégagement d'azote* au bout de quelques minutes; le liquide s'épaissit et une matière poisseuse noire se dépose. Il se forme aussi de l'azodinaphtyldiamine que l'on peut recueillir par un traitement convenable.

Dans un pareil mélange de sel de naphtylamine et d'azotite, la potasse ou la soude caustique détermine un précipité brun rougeâtre dépourvu de propriétés basiques. Ce dernier, lavé avec de l'acide chlorhydrique faible, ensuite avec de l'eau et desséché à 100°, con-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 326. [Nouv. sér., t. LXIV.] Décembre 1866, et *Journal of the Chemical Society*, 2^e sér., t. IV, p. 135.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 1.

(3) C = 12; Az = 14; O = 16; H = 1.

(4) MM. Perkin et Church, *Journal of the Chemical Society*, 2^e sér., t. I, p. 297, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 104.

stitue une poudre d'un brun chocolat, sans odeur et sans saveur, insoluble dans l'eau froide ou bouillante, très-peu soluble dans l'alcool, un peu plus soluble dans l'éther, très-soluble dans le sulfure de carbone, soluble dans la benzine, mais ne pouvant être obtenue à l'état cristallisé. Ce composé est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte, mais reprend, si on ajoute de l'eau, sa couleur primitive et est précipité sans avoir éprouvé de changement. L'acide azoteux concentré le détruit en l'altérant. La couleur de sa solution alcoolique n'est pas altérée par les acides; il ne se combine pas aux autres corps; l'hydrogène naissant le décolore rapidement. Il est fusible lorsqu'on le chauffe, donne quelques vapeurs rouges et laisse un résidu charbonneux très-peu combustible. Les nombres fournis par l'analyse n'ont conduit à aucune formule.

La substance noire dont il a été question plus haut et qui se produit lorsqu'on abandonne une solution de chlorhydrate de naphtylamine avec un excès d'azotite de potasse et d'acide chlorhydrique, ne peut être obtenue à l'état cristallisé. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Elle fournit un liquide jaune; elle est assez soluble dans l'alcool ammoniacal. Cette dernière dissolution est brune et les acides la précipitent en y régénérant la substance noire. On peut la chauffer à 100° sans la décomposer; lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps à 100°, elle fond en partie avec dégagement de gaz; plus tard, elle durcit et perd environ 6 p. % de son poids. Elle n'entre pas en combinaison avec d'autres corps. Sa solution est facilement décolorée par l'hydrogène naissant. L'acide sulfureux et le chlore n'ont pas d'action. Elle est soluble dans l'acide sulfurique; une addition d'eau la précipite sans altération. L'acide azotique concentré la dissout sans qu'il y ait dégagement de gaz. On ne l'obtient pas par l'action de l'acide azoteux sur la substance brune décrite plus haut. Sa composition est exprimée par la formule suivante :



Sa formation aux dépens de la naphtylamine s'explique par l'équation suivante :



L'iodhydrate de naphtylamine monoéthylée semble donner les mêmes combinaisons que les sels de naphthylamine lorsqu'on le traite par un azotite ou par l'acide azoteux. Une solution aqueuse de 2 équivalents d'iodhydrate additionnée d'un équivalent d'azotite de potasse et

d'un équivalent de potasse fournit une base qui a toutes les propriétés de l'azodinaphtyldiamine et il ne se forme pas d'azodinaphtyldiamine monoéthylée.

Action du peroxyde de manganèse sur l'acide urique,
par M. G. WHEELER (1).

Cette action est la même que celle du bioxyde de plomb; c'est-à-dire qu'il se forme de l'urée, de l'allantoïne, du carbonate et de l'oxalate de manganèse. L'auteur a, en outre, observé la formation d'un corps amorphe, mais en trop petite quantité pour le soumettre à l'analyse.

Sur la préparation de l'hyoscyamine, par M. H. LUDWIG (2).

On épuise les graines de jusquiame par l'alcool à 85°, on distille les trois quarts de l'alcool et l'on agite le résidu acide, qui se sépare en deux couches, avec de l'eau qui en sépare une couche résineuse. On évapore en partie l'eau, on filtre, on traite par la potasse et l'on agite avec du chloroforme. Après l'évaporation du chloroforme, il reste un alcaloïde jaunâtre d'une forte odeur de tabac (1 gramme de jusquiame en donne 0^{gr}.7). La solution chlorhydrique de cet alcaloïde est incristallisable; additionnée de potasse, elle laisse déposer l'hyoscyamine. On peut faire cristalliser celle-ci dans la benzine qui l'abandonne par l'évaporation en aiguilles incolores.

Indépendamment de cet alcaloïde, la jusquiame fournit une matière grasse jaune et une résine colorante azotée.

Sur le *Palicourea marcgravii*. (Saint-Hil). (Rattenkraut),
par M. Th. POCKOLT (3).

L'auteur a retiré de cette plante fraîche : 1° un liquide acide, jaunâtre et oléagineux obtenu en distillant le suc aqueux acidifié; son odeur est agréable, mais respiré à fortes doses, il produit des vertiges; c'est un narcotique énergique. L'auteur le nomme *acide myoctonique* (il n'en a obtenu que 0^{gr}.063); 2° une base cristallisable en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool et dans l'éther, la *palicourine*; son sulfate cristallise en tables brillantes; son azotate, en aiguilles; 3° un

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 746.

(2) *Archiv. der Pharmacie*, 2^e sér., t. CXXVII, p. 102. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 544.

(3) *Archiv. der Pharmacie*, 2^e sér., t. CXXVII, p. 73. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 544.

tannin colorant les sels de fer en vert et constituant une poudre hygroscopique soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; 4° un acide particulier, l'*acide palicourique* sublimable en aiguilles brillantes, insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'éther et donnant des sels de soude et de chaux cristallisables; 5° enfin, une matière résineuse.

Influence de l'urine sur quelques réactions chimiques,
par M. J. BIZIO (1).

On sait qu'on ne peut retrouver que difficilement l'iode dans l'urine; ce liquide décolore rapidement l'iodure d'amidon. La recherche du brome dans l'urine est également difficile, seulement la cause n'est pas la même, car l'urée qui empêche de retrouver le brome n'influe pas notablement sur la recherche de l'iode. D'autres matières organiques, telles que le sucre, l'acide lactique n'empêchent pas la réaction du brome; l'albumine ne fait que la retarder. Pour retrouver le brome dans l'urine, l'auteur recommande de soumettre celle-ci à la dialyse; les corps qui empêchent la recherche du brome sont, à la vérité, des cristalloïdes, mais, grâce à la différence dans la rapidité de la diffusion, on peut toujours, en essayant de temps à autre le liquide dialysé, retrouver le brome lorsque l'urine en contient.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation du chlore et de l'oxygène, par M. MALLET (2).

Le procédé de M. Mallet permet de préparer à volonté du chlore ou de l'oxygène. Il repose sur la propriété que possède le sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl de se transformer sous l'influence de l'air en oxychlorure, lequel au rouge sombre dégage tout son oxygène, et régénère le sous-chlorure de cuivre.

Si l'on transforme ce sous-chlorure de cuivre en chlorure CuCl , ce qui se fait facilement, au moyen de l'acide chlorhydrique, et qu'on le

(1) *Journal für analytische Chemie*, t. v, p. 51. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 608.

(2) Brevet n° 73857.

soumettre à l'action de la chaleur, on produira du chlore et on régénérera le chlorure basique.

Ces deux réactions permettent de préparer économiquement l'oxygène et le chlore.

L'opération est réalisée dans des cornues de fonte, doublées d'un manchon en terre réfractaire : ces cornues sont mobiles autour de leur axe et peuvent ainsi être chauffées également sur toute leur surface. L'un des fonds de ces cornues est muni d'un tube de dégagement par où s'échappent les gaz, l'autre est percé d'un certain nombre d'orifices destinés à l'introduction de l'air et qui peuvent être facilement bouchés.

Il est aisé de se figurer la marche d'un semblable appareil. Le sous-chlorure de cuivre est introduit dans la cornue avec 15 à 20 p. $\%$ de son poids d'eau, on porte la température aux environs de 400° et on ouvre les carneaux destinés à l'introduction de l'air : l'appareil étant mis en communication avec une cheminée d'appel, est traversé par un rapide courant d'air et le sous-chlorure, dont les surfaces sont incessamment renouvelées par le mouvement de la cornue, se trouve, après 3 à 4 heures, entièrement converti en oxychlorure. On pousse alors la température au rouge sombre et cet oxychlorure dégage tout l'oxygène dont il vient de s'emparer.

Lorsqu'il s'agit de préparer un mélange de chlore et d'oxygène, au lieu d'arroser le sous-chlorure avec de l'eau, on emploie de l'acide chlorhydrique : en prenant 25 à 30 p. $\%$ du poids du sous-chlorure en acide chlorhydrique, on aura un mélange gazeux, formé de 1 partie d'oxygène et de 2 parties de chlore.

Enfin, en transformant entièrement le sous-chlorure en chlorure neutre, résultat auquel on arrive en employant 50 p. $\%$ d'acide chlorhydrique, on n'obtiendra plus que du chlore.

100 kilog. de sous-chlorure fournissent 5 à 6 mètres cubes de chlore, soit 50 à 60 kilos de chlorure de chaux. La même quantité de sous-chlorure produit 3 mètres cubes d'oxygène.

On peut aisément rendre cette production régulière et constante en établissant trois jeux de cornues, les unes en train d'être chauffées, les autres se refroidissant, les troisièmes étant, pendant ce temps, soumises à l'action de l'air.

Il est évident que la forme de ces appareils est sujette à toutes sortes de modifications ; au lieu de cornues mobiles, par exemple, on pourrait aussi bien se servir de cornues fixes dans l'intérieur desquelles serait disposé un agitateur convenable.

Conservation du sodium, par M. Rudolph WAGNER (1).

Un excellent moyen de conserver le sodium consiste, d'après M. Wagner, à se servir de paraffine : il faut avoir soin de choisir une paraffine dont le point de fusion ne soit pas supérieur à 55°. Le sodium à conserver est mis dans un vase convenable ; on y introduit une quantité de paraffine suffisante pour couvrir le métal et le tout est porté dans un bain-marie chauffé à 55°. La paraffine fond, recouvre le sodium et le garantit du contact de l'air.

Sur l'emploi du chlorure de magnésie (hypochlorite de magnésie), comme agent décolorant, par M. P. BOLLEY (2).

Souvent on recommande l'emploi du chlorure de magnésie pour le blanchiment des étoffes délicates. Pour l'obtenir facilement, on précipite une solution limpide de chlorure de chaux par le sulfate de magnésie, ou bien on fait passer un courant de chlore gazeux à travers de l'eau tenant de la magnésie calcinée en suspension. La première méthode est la plus simple et la moins coûteuse.

Pour pouvoir établir une comparaison entre une solution de chlorure de chaux et une solution de chlorure de magnésie de même force, l'auteur a fait exécuter par M. Jokisch les essais suivants :

D'abord on a préparé une solution bien claire de chlorure de chaux. Un certain volume de cette solution a été mélangé, d'une part avec un égal volume d'eau, d'autre part avec un égal volume d'une dissolution de sulfate de magnésie ; on a agité fortement les liquides et on a laissé déposer le sulfate de chaux. De cette manière, des volumes égaux de chaque liquide renfermaient des quantités égales de chlore ; ce qu'on put vérifier par un dosage chlorométrique.

On fit les comparaisons suivantes :

1° Dans des volumes égaux des deux liquides étendus, on introduisit deux morceaux de laine teints en bleu d'indigo, et l'on observa que la décoloration par le chlorure de magnésie était bien plus rapide que par le chlorure de chaux.

2° Deux portions égales des liqueurs furent abandonnées à elles-mêmes, au contact de l'air, pendant trois jours, puis dosées chlorométriquement. Le chlore actif du chlorure de magnésie était à celui du

(1) *Dingler's. Polyt. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 413.

(2) *Schweiz. polyt. Zeitschrift.* t. XI, n° 75.

chlorure de chaux comme 48 : 65. La première solution abandonnée à elle-même est donc celle qui se décompose le plus facilement.

3^e Comme pour le blanchiment de la paille, le chlorure de chaux produit souvent une coloration brune due à une action secondaire de la chaux ; on essaya également de blanchir de la paille dans les deux solutions : avec le chlorure de magnésie on ne remarqua pas de coloration brune, la paille se blanchit un peu plus rapidement et parut aussi avoir conservé plus de force que celle traitée par le chlorure de chaux.

Ces résultats différents doivent probablement être attribués en partie à l'insolubilité de la magnésie et à l'absence de l'action caustique d'une terre alcaline.

Pendant ces essais, on eut occasion de remarquer qu'il se trouve dans le commerce du sulfate de magnésie renfermant une notable proportion de sels de manganèse. Dans ce cas, la solution devient rougeâtre et le pouvoir décolorant est affaibli.

Sur une encre à mater et à écrire sur verre, par M. KESSLER (1).

M. Kessler a introduit, il y a quelques années, dans la cristallerie l'usage de la gravure fluorhydrique; l'opération est rendue facile par l'emploi d'une réserve résineuse, déposée mécaniquement au moyen du décalquage de son impression sur papier.

Dans l'origine, le besoin de nouveauté fit que, par opposition à la gravure à la molette qui donne toujours le mat en premier lieu, on rechercha surtout les effets de la gravure brillante, qui s'obtient en attaquant l'objet par l'acide fluorhydrique très-étendu. Dans ces derniers temps, on s'est mis à faire l'inverse, et à former des dessins avec le mat et non avec le brillant.

On sait depuis longtemps que l'acide fluorhydrique donne le mat lorsqu'on l'emploie à l'état gazeux. Plus tard, on sut faire de la gravure mate au trempé avec le fluorhydrate d'ammoniaque, et Berzélius indique ce sel comme le meilleur agent de gravure.

En 1858, M. Kessler fit breveter l'emploi des fluorhydrates alcalins, mélangés à des acides, avec lesquels il obtint de très-belles gravures mates. C'est le fluorhydrate d'ammoniaque qui lui a donné les meilleurs résultats.

En 1864, MM. Tessié du Motay et Maréchal composèrent des bains

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 177 (1867).

formés avec des fluorhydrates de fluorures à base de potassium et de sodium auxquels on ajoute un acide étranger. Suivant eux, le mat serait dû à l'emploi de cet acide et il serait produit par l'insolubilité des fluorures de calcium et de plomb dans des bains riches en sels avides d'eau.

M. Kessler attribue un autre rôle à ces sels. Ils servent, suivant lui, à déposer à la surface du verre (où l'acide fluorhydrique se transforme en acide hydrofluosilicique et en fluosilicate), un fluosilicate alcalin peu soluble, qui s'attache au verre sous forme de petits cristaux grenus. Ceux-ci font l'office d'une réserve en pointillé; ils créent des inégalités nombreuses à la surface et produisent ainsi l'effet du sable et de l'émeri. L'acide ajouté sert à rendre le dépôt cristallin et adhérent. Avec le fluorhydrate d'ammoniaque qui donne le mat, même sans l'intervention d'un autre acide ou d'un autre sel, on voit à la loupe, et même à l'œil nu, les cristaux de fluosilicate ammonique.

M. Kessler a réussi à composer une encre presque inodore avec laquelle on écrit couramment en mat avec toutes les plumes. Cette encre serait appelée à rendre des services dans les laboratoires (1).

Préparation destinée à donner à la porcelaine et aux émaux des nuances irisées, par MM. ANTOINE et GENOUD (2).

Les effets miroitants, irisés, peuvent être produits au moyen d'un sel double de platine et d'aluminium, que les inventeurs préparent en dissolvant poids égaux de chacun de ces métaux dans l'eau régale. S'agit-il de réaliser ces effets sur une pièce de porcelaine ou de faïence? on mélange le sel double avec une certaine proportion de *vernis de Limoges*, finement pulvérisé, on recouvre la pièce de ce mélange et on la porte au feu.

Moyen de produire sur l'agate des dessins de différentes couleurs (3)

Les agates qui se prêtent le mieux à ce genre d'opération sont les agates grises; les dessins s'effectuent au moyen de plumes d'oie et avec des solutions différentes selon la couleur que l'on veut produire. On obtient, avec le nitrate d'argent, une couleur rougeâtre; avec un mélange d'une partie d'alun et de 3 parties de nitrate d'argent, une

(1) Il nous paraît regrettable que l'auteur n'ait pas fait suivre cette communication de la formule de cette encre. A. R.

(2) *Ann. du génie civil*. Déc. 1866.

(3) *Hamburger Gewerbeblatt*, 1867, n° 6.

couleur violette; avec le chlorure d'or, une couleur brune, avec le nitrate de bismuth, une couleur blanche opaque. Ces diverses couleurs se produisent aussitôt après la dessiccation de ces solutions salines. Elles résistent aux influences atmosphériques, à l'eau et aux acides.

Sur la présence du sulfure de carbone dans le pétrole et la benzine,
par M. HAGER (1).

D'après l'auteur, il est rare de trouver, dans le commerce, des pétroles ou des benzines qui ne renferment pas une certaine quantité de sulfure de carbone : le produit connu sous le nom d'essence de pétrole, bouillant entre 50 et 80°, et qui est extrait des pétroles d'Amérique, est celui qui en renferme le plus; les pétroles bouillant au-dessus de 80°, n'en renferment plus que des traces et ceux qui distillent entre 120 et 200° en sont exempts.

Dans bien des préparations pharmaceutiques ou chimiques, il est important d'avoir un produit pur. M. Hager indique le moyen suivant pour débarrasser les hydrocarbures, du sulfure de carbone qu'ils renferment; on agite l'huile brute avec de l'acide sulfurique concentré; on la décante, puis on l'agite énergiquement et à plusieurs reprises avec du mercure métallique; après un contact de deux jours, on décante l'huile et on la rectifie.

Désinfection du pétrole (2).

Les pétroles peuvent être très-facilement désinfectés par le procédé suivant : on les agite avec une petite quantité de chlorure de chaux, puis, après un contact prolongé pendant deux ou trois jours, on les décante clairs et limpides; ils ont perdu alors toute odeur désagréable et ne présentent plus qu'une odeur éthérée. Leur pouvoir éclairant n'est pas diminué par ce traitement.

Sur la stabilité du coton-poudre, par M. ABEL (3).

Pendant ces quatre dernières années, on s'est livré à Woolwich à des expériences et à des observations nombreuses et variées sur des quantités tantôt petites, tantôt très-considérables de coton-poudre, pour déter-

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 165.

(2) Boettger's, *Polyt. Notizbl.*, 1867, n° 1.

(3) *Chemical News*, avril 1867, n° 386, p. 203.

miner, de la manière la plus complète, les conditions qui peuvent influer sur la stabilité de cette substance sous l'influence de la chaleur et de la lumière, et pour s'assurer si les résultats récemment annoncés en France s'appliquaient également au coton-poudre fabriqué en Angleterre (1).

Les points principaux établis par ces expériences peuvent être résumés dans les termes suivants :

1° Le coton-poudre préparé avec du coton convenablement purifié, d'après les indications du général autrichien de Lenk, peut être exposé à la lumière diffuse, soit à l'air libre, soit en vase clos, pendant un temps très-prolongé sans subir aucune altération. La conservation du coton-poudre dans ces conditions a été trouvée parfaite même au bout de trois années et demie.

2° Une exposition longtemps continuée de cette substance à une vive lumière ou aux rayons directs du soleil, dans un état de sécheresse ordinaire, ne provoque qu'une altération très-lente dans le coton-poudre bien préparé; les assertions publiées par MM. Pelouze et Maurey (2), sur la décomposition rapide du coton poudre sous l'influence de la lumière solaire, ne s'appliquent donc pas à la trinitro-cellulose presque pure, obtenue d'après les procédés indiqués par M. de Lenk.

3° Le coton-poudre humide ou mouillé, exposé à une vive lumière en vase clos, pendant un temps très-prolongé, subit une altération un peu plus notable; mais, même dans ces conditions, l'altération qui se produit au bout de plusieurs mois est insignifiante.

4° Du coton-poudre exposé au soleil jusqu'à développement d'une faible réaction acide, emballé ensuite dans des boîtes hermétiquement fermées, n'éprouve plus d'altération ultérieure, même en le conservant ainsi pendant longtemps; les expériences sur ce point comprennent déjà une période de plus de trois années et demie.

5° Le coton-poudre bien préparé et purifié, emmagasiné dans les conditions de sécheresse ordinaires, ne fournit d'autre indice d'altération que le développement, peu de temps après l'emballage, d'une faible odeur particulière et la faculté de rougir peu à peu très-légèrement du papier de tournesol emballé avec le coton-poudre.

6° L'influence exercée sur la stabilité du coton-poudre, préparé

(1) Voir à ce sujet une note de M. Melsens, *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 34 (1865).

(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 363 (1864).

d'après la méthode de M. de Lenk, par une exposition prolongée à une température dépassant considérablement celle des climats tropicaux, est insignifiante comparativement aux résultats auxquels sont arrivés les expérimentateurs français, dans leurs investigations sur l'action de la chaleur sur le coton-poudre. L'altération signalée par eux peut être combattue parfaitement par des moyens extrêmement simples, qui n'altèrent en rien les qualités essentielles de la substance explosive, et qui font que l'emmagasiner et le transport du coton-poudre ne sont pas plus dangereux et même, dans certaines conditions, sont moins sujets à des accidents que lorsqu'il s'agit de la poudre à canon.

7° Le coton-poudre pur ou la *trinitrocellulose*, résiste d'une manière remarquable aux effets, supposés dangereux, d'une exposition prolongée à une température voisine de 100° centigr. Les produits nitrés inférieurs de la cellulose, eux-mêmes (le coton-poudre soluble ou le collodion), lorsqu'ils sont purs, ne sont guère plus altérables. La conversion incomplète du coton en produits explosifs ne donne donc point nécessairement naissance à une matière moins stable que le composé le plus nitré possible.

8° Ce sont les impuretés organiques que contiennent tous les cotons marchands, impuretés qui ne sont point éliminées par les procédés ordinaires de purification du coton, qui donnent naissance par l'action des acides à des produits nitrés particuliers, lesquels, sous l'influence de la chaleur, provoquent ensuite le développement d'un acide libre; c'est cet acide libre qui attaque ensuite éventuellement la cellulose nitrée, surtout sous l'influence prolongée de la chaleur. Si cette petite quantité d'acide libre est neutralisée au fur et à mesure qu'elle prend naissance, son action sur le coton-poudre est empêchée, et l'on écarte ainsi une des causes les plus importantes de décomposition de la trinitrocellulose sous l'influence de la chaleur. Cette neutralisation est obtenue facilement en imprégnant le coton-poudre, très-uniformément, d'une faible proportion d'un carbonate alcalin, de préférence de carbonate sodique. L'emploi de ce sel vaut mieux que la silicatation du coton-poudre par un silicate alcalin, comme l'avait proposé M. de Lenk, quoique l'effet en soit tout à fait analogue, mais moins certain.

9° Il suffit de l'introduction de 1 p. % de carbonate de soude dans le coton-poudre achevé, pour le préserver de toute altération sérieuse, à des températures assez élevées pour déterminer un commencement de décomposition de la nitrocellulose parfaitement pure, températures supérieures par conséquent à celle des climats tropicaux les plus chauds.

Cette addition de carbonate de soude n'exerce, du reste, aucune autre influence sur les propriétés explosives du coton-poudre, que d'augmenter d'une manière presque insensible la petite quantité de fumée qui accompagne sa combustion, et de retarder un peu la rapidité de l'explosion.

10° L'eau agit comme un excellent protecteur du coton-poudre (excepté lorsqu'on l'expose pendant très-longtemps aux rayons directs du soleil), même dans des conditions de température exceptionnelles. Une atmosphère saturée de vapeur d'eau suffit pour protéger le coton-poudre, qui mouillé ou seulement humide peut être exposé impunément, en vase clos, à une température de 100°, pendant longtemps sans subir la moindre altération, même lorsqu'il est fortement comprimé. Il est donc inutile de conserver la nitrocellulose immergée dans l'eau. Les impuretés organiques qui déterminent le léger dégagement d'acide signalé plus haut, paraissent aussi être préservées par la présence de l'humidité, puisqu'au bout de trois années ce dégagement précipité n'a pas pu être observé. M. Abel conseille de conserver le coton-poudre en le prenant dans l'état où on l'obtient, après en avoir chassé le plus d'eau possible par essorage dans l'appareil à force centrifuge. Il est alors simplement humide au toucher, et l'on peut sans danger le comprimer et le transporter aux plus grandes distances. Si l'on a préalablement dissous dans l'eau la proportion convenable de carbonate sodique, le coton-poudre arrivé à destination, peut être séché et transformé en cartouches ou autres engins de guerre; il renferme alors assez de carbonate alcalin pour pouvoir ensuite être conservé sec dans tous les climats, avec une entière sécurité.

E. K.

Sur quelques notions nouvelles concernant l'action des acides sur les jus sucrés et sur le parti qui en a été tiré en sucrerie,
par M. KESSLER DESVIGNES (1).

1° Les acides employés à froid, à des doses même bien supérieures à celles qui sont nécessaires pour la défécation du jus, n'intervertissent nullement le sucre qu'il renferme, et il suffit par conséquent de les saturer par une base avant de les chauffer, pour éviter ce genre d'altération.

2° Au contraire, les acides arrêtent la fermentation visqueuse, et sans doute aussi les évolutions d'autres ferments. Ils agissent comme des antiseptiques puissants.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 863 (1866).

Si l'on prend une partie de jus de betteraves, qu'on l'amorce avec 5 p. $\frac{1}{10}$ du même jus devenu glaireux spontanément, et qu'on sépare ce liquide par moitié dans deux vases différents; puis, si dans l'un des vases on ajoute 2^e 4.5 à 3 millièmes de son poids d'acide sulfurique à 66°, on remarquera le lendemain que le jus non acidifié sera devenu trouble et visqueux, tandis que l'autre sera resté fluide et limpide au-dessus du dépôt formé par la défécation.

En même temps que le jus sucré non acidulé subit l'altération visqueuse, sa richesse en sucre cristallisable diminue progressivement.

Les acides les plus énergiques préservent mieux le sucre que les plus faibles.

3° Il est facile d'éviter l'inconvénient du cal par un choix bien entendu des substances acides.

Les acides fluorhydrique, hydrofluosilicique, l'acide phosphorique et plusieurs de leurs combinaisons acides, et même l'acide chlorhydrique et l'acide azotique employés avec ménagement ne produisent jamais de cal et peuvent être maniés sans danger.

4° La défécation par les acides se complète facilement par la précipitation au seil du jus de certains corps en général plus ou moins basiques, comme la magnésie, les silicates et les aluminates de chaux, la combinaison de l'empois avec cette chaux, les phosphates insolubles, les fluorures de magnésium, de calcium et d'aluminium, etc.; et l'on trouve dans les acides susmentionnés un moyen fort simple de faire apparaître ces dépôts. Il suffit de les saturer avec de la chaux ordinaire ou bouillie, ou de dissoudre auparavant dans le jus acidulé les corps basiques ou autres qu'on veut précipiter.

L'avantage important de cette méthode est d'obtenir une défécation des plus complètes au seil d'un jus sans aucun excès de chaux, de sorte qu'on peut immédiatement l'évaporer et le cuire sans avoir besoin de le saturer ou de le passer sur du noir.

On trouve donc dans les acides des antiseptiques puissants qui, possédant sur la chaux le grand avantage de pouvoir être ajoutés à la pulpe sans danger pour les animaux, préservent le sucre contre toute fermentation, aussitôt la betterave râpée, et permettent d'en retirer, en une seule opération au lieu de deux, un jus tout déféqué, lequel, par une deuxième opération qui correspond à la saturation par l'acide carbonique (mais bien plus simple et plus régulière, puisqu'elle consiste dans l'addition d'un simple lait de chaux), donne de suite un jus suffisamment pur pour abandonner autant de sucre par la cristallisation que s'il avait passé sur des masses de noir animal.

Emploi de la paraffine dans la fabrication du sucre,
par M. SOSTEMANN (1).

Pendant l'évaporation des jus sucrés, leur saturation par la chaux et la décomposition de la combinaison calcique au moyen de l'acide carbonique, on sait qu'il se forme constamment des mousses épaisses qui rendent ce travail très-difficile ; on évite la formation de cette mousse, en ajoutant aux solutions sucrées une certaine quantité d'huile ou de beurre.

D'après l'auteur, il est bien préférable d'employer, dans ce but, la paraffine ; les avantages qu'il y trouve sont les suivants : très-grande économie, puisque la paraffine est actuellement à un très-bas prix et que d'ailleurs on la retrouve presque en totalité après chaque opération ; régularité beaucoup plus grande dans le travail, enfin, on ne risque pas d'introduire dans ces solutions sucrées des matières dont la présence est fâcheuse ; cela arrive toujours avec les corps gras qui, en se saponifiant sous l'influence de la chaux, mettent en liberté de la glycérine qui est très-nuisible dans les opérations ultérieures.

Transformation des acides gras liquides en acides solides,
par M. PARAF-JAVAL (2).

L'invention de MM. Paraf-Javal consiste dans l'application industrielle d'un fait scientifiquement connu, savoir : la transformation de l'acide oléique en acide palmitique sous l'influence des alcalis concentrés. (Varentrapp.) Elle est définie dans le brevet de ces messieurs de la façon suivante : « action des alcalis sur les matières grasses telles que les acides oléiques, les oléines ou autres corps gras analogues, dont la fusibilité diminue par le traitement alcalin. »

Le résultat de ce traitement consiste donc en acides gras solides pouvant être appliqués à l'industrie des bougies et à la fabrication des savons durs, fait nouveau et qui serait, sans contredit, d'une importance très-grande. Les points principaux sur lesquels insistent les inventeurs sont les suivants :

1° L'action de la chaleur doit être dirigée de façon à ce que la transformation soit complète : 1 partie d'acide oléique étant mélangée avec 2 à 3 fois son poids d'hydrate de potasse, est soumise à une tem-

(1) Dingler's, *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXIV, p. 66.

(2) Brevet n° 73270.

pérature élevée, qui doit être voisine de celle de la fusion de la potasse. On observe pendant la réaction un abondant dégagement de gaz hydrogène qui transforme le mélange liquide en une masse poreuse et boursofflée; à un moment donné, cette masse s'affaisse brusquement; cet indice est le signe de la fin de l'opération.

2° On traite le produit brut par de petites quantités d'eau, de manière à obtenir des solutions alcalines concentrées dans lesquelles le savon est insoluble; on recouvre ainsi la majeure partie de l'alcali en excès. Le savon recueilli est redissous dans l'eau et précipité de nouveau au moyen du sel marin. Cette précipitation est favorisée par le refroidissement des liqueurs (ce qui, comme on le sait, est devenu industriellement très-facile, grâce aux appareils Carré).

3° Les eaux-mères du savon renferment une grande quantité d'acétate alcalin, l'acide oléique se dédoublant en acide acétique et acide palmitique. Cet acétate est recueilli et décomposé de façon à mettre l'acide acétique en liberté.

4° Le savon décomposé par un acide minéral ou par l'acide acétique lui-même donne naissance à l'acide solide, qu'on purifie par distillation ou par cristallisation dans l'alcool ou l'esprit de bois.

5° La décomposition de l'acide oléique est rendue économique par la substitution de la soude à la potasse qui avait toujours été employée jusqu'ici.

Extrait de garance, par M. FERNOD (1).

On prépare, d'après l'auteur, un extrait de garance très-pur, en opérant comme il suit :

On traite la garance ou ses dérivés par des solutions acides bouillantes; l'acide sulfurique, à raison de 5 à 10 grammes par litre, remplit convenablement le but. La garance cède, après une ébullition d'une demi-heure avec une pareille solution, toute la matière colorante qu'elle renferme; on filtre, et les solutions chargées des divers produits colorants sont abandonnées à elles-mêmes jusqu'à complet refroidissement. Toute la matière colorante se trouve alors précipitée; on recueille ce dépôt et on le lave avec soin jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres, ce dont il est facile de s'assurer par la couleur rosée qu'elles prennent à ce moment.

Le précipité, ainsi privé de toute trace d'acide, est épuisé par l'alcool

(1) Brevet n° 74110.

bouillant dans des appareils convenables; on filtre pour séparer les matières insolubles, et la matière alcoolique, étendue du quart de son volume d'eau, est soumise à la distillation; on retrouve ainsi la majeure partie de l'alcool mis en travail, la matière colorante, insoluble dans l'eau, restant comme résidu dans les alambics; il suffit de la recueillir et de la filtrer pour l'obtenir dans un état propre à la teinture et à l'impression.

Préparation d'une gélatine incolore au moyen de la colle forte,
par M. PUSCHER (1).

On pèse 2 kilogrammes de colle et on la fait macérer pendant deux jours dans 12 litres de vinaigre fort; après ce laps de temps, on décante le vinaigre et l'on dépose la colle, maintenant à peine colorée en jaune clair, dans un tamis que l'on plonge dans l'eau froide, de façon à éliminer l'acide qui imprègne encore le produit.

Lorsque tout l'acide est ainsi enlevé, on fait fondre la colle et on la coule sur des tables de verre; on l'obtient ainsi complètement incolore; elle conserve quelquefois une certaine roideur qu'on fait disparaître entièrement par l'addition d'une très-petite quantité de glycérine.

Emploi du carbonate d'ammoniaque dans le blanchiment de la laine, par M. A. L. TRENN (2).

On sait que malgré toutes les tentatives faites depuis bien des années pour remplacer l'urine putréfiée dans le blanchiment de la laine, ce produit est encore considéré par bien des blanchisseurs comme indispensable; il semble pourtant bien évident qu'il n'agit dans le blanchiment que par le carbonate d'ammoniaque qu'il renferme. Les essais entrepris dans le but de remplacer l'urine putréfiée par le carbonate d'ammoniaque n'ont cependant pas abouti, d'après l'auteur. Cela tient, pense-t-il, à ce que l'on a jusqu'ici opéré sur des liqueurs beaucoup trop concentrées. Le carbonate d'ammoniaque doit agir, non comme dissolvant des matières grasses, mais comme émulsionnant, et pour produire ce résultat, il est indispensable d'opérer avec des liqueurs étendues. La solution dont on se servira ne doit pas renfermer plus de $1/2$ p. $\%$ de carbonate d'ammoniaque; dans ces conditions, on réussit fort bien et ce blanchiment est même écono-

(1) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 474.

(2) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXIII, p. 479.

mique, car 100 kilog. de laine n'exigent pas plus d'un kilog. de carbonate d'ammoniaque pour être complètement blanchis. Il est inutile de faire ressortir les autres avantages de ce procédé; peu de travaux, en effet, sont aussi répugnants que celui de l'ouvrier obligé de manier l'urine putréfiée.

CHIMIE AGRICOLE.

Analyse des principes solubles de la terre végétale,

par M. Th. SCHLÆSING (1).

On a mouillé 1^{kil},2 de sable lavé et séché avec 200 centimètres cubes d'une dissolution de sel marin contenant 10 milligrammes de chlorure par centimètre cube. On l'a introduit et tassé dans une allonge cylindrique, et au-dessus on a étalé du coton mouillé, afin de répartir également de l'eau pure qui s'écoulait en raison de 40 centimètres cubes par heure. Le liquide qui a été chassé hors de l'allonge a été recueilli par lots de 10 centimètres cubes. De trois en trois lots, on a dosé le chlore :

	3 ^e lot.	6 ^e	9 ^e	12 ^e	15 ^e	18 ^e	24 ^e	29 ^e
Chlore.....	100.2	99.8	99.8	100	100	84	8	0

Ainsi les trois quarts au moins de la dissolution ont été déplacés sans mélange. Cette expérience peut être modifiée de manière à rendre les faits sensibles à l'œil. On a humecté 1 kilogramme de sable avec 100 grammes d'eau, et, tout étant disposé comme précédemment, on a fait couler dans l'allonge de l'eau fortement carminée. Le liquide rouge est descendu uniformément, et, avant d'atteindre l'orifice, il avait chassé devant lui 85 centimètres cubes sur 100 d'eau parfaitement incolore.

Dans une cloche à douille, on a mis 2 kilogrammes de terre prélevée le 14 octobre dans un champ de tabac. Cette terre contient 6 de gravier, 46 de sable et 48 de terre fine composée de 18 calcaire, 10 argile et 20 sable fin. La hauteur de la terre dans la cloche était de 18 centimètres, son humidité 15 pour 100. Afin d'imiter la pluie, on a employé un bassin rond en cuivre, percé de trous de 7 à 8 millimètres,

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1007 (1866).

au fond duquel on a collé à chaud, au moyen de résine, un disque de papier à filtre. De la sorte, les seules surfaces filtrantes sont celles qui correspondent aux trous. Avec cet appareil on produit une pluie très-uniforme et on en fait varier la quantité en élevant ou en abaissant le niveau de l'eau dans le bassin, niveau entretenu au point voulu par un flacon de Mariotte.

Pour apprécier si le déplacement se produit selon ses prévisions, l'auteur s'est contenté de peser les résidus d'évaporation successifs et de doser l'acide azotique.

Lots de 10 centimètres cubes.

	1er lot	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
	mgr									
Poids des résidus.....	29,5	26,5	27,5	26,0	24,0	26,0	"	24,5	26,0	24,0
Acide azotique.....	4,9	4,8	4,7	4,7	"	"	"	"	4,7	4,6

A partir du onzième lot, les poids des résidus et les proportions d'acide azotique diminuent lentement.

L'expérience a été répétée sur 9 kilogrammes de terre prélevés le 16 novembre. Ils occupaient une hauteur de 28 centimètres dans une cloche, l'humidité étant de 14,3 pour 100.

Lots de 50 centimètres cubes.

	1er lot	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	10°	20°	30°
	mgr										
Résidu.....	228,5	228,5	227,5	226,5	224,5	221,5	216	209	196	113	65
Ac. azotique dans 10cc.	"	9,3	9,4	9,2	8,5	"	"	"	"	"	"
Chlorures alcalins.....	42,5	"	41,5	42,5	"	"	"	"	"	"	"
Ac. sulfurique.....	27,0	26,5	27,0	28,3	"	"	"	"	"	"	"

Les quatre premiers lots ont à peu près la même composition. Mais on voit que la dissolution se modifie assez promptement, et par suite que la terre est loin de se laver comme le sable.

On sait que les terres n'absorbent pas les acides. La totalité des azotates devant donc se trouver en dissolution, on pouvait déterminer l'acide azotique pour 1 kilogramme, calculer, d'après l'humidité, le titre de la dissolution qu'elle contenait et le comparer aux résultats obtenus.

		Terre du 14 octobre.		Titre calculé.	Titre trouvé.
Humidité	15 p. %	Ac. azotique par kil.	52 ^{millig.}	3 ^{mill.} , 5 p. %	4,7

		Terre du 19 novembre.			
Humidité	14,3 —	Ac. azotique par kil.	97,5	6,78 —	9,3.

La dissolution recueillie est plus riche que la dissolution calculée. Ce fait s'explique en admettant que les sols peuvent, en raison de leur avidité pour l'eau, séparer une partie de l'eau d'humectation rendue

ainsi latente et rejeter les azotates dans le reste. Pour vérifier cette hypothèse, on a dépouillé la terre de toute trace d'acide azotique, on l'a desséchée au-dessus du chlorure de calcium à la température ordinaire, on l'a enfermée dans une allonge, et on l'a arrosée d'une solution étendue d'azotate de chaux. Si la terre pouvait opérer la séparation de l'eau et du sel, la dissolution devait se concentrer en descendant, et l'analyse le constaterait par le dosage de l'acide azotique dans les lots recueillis successivement.

Terre sèche, 1^{kg},150. Titre de la solution, 7^{mg} AzO⁵ 100^{cc}.

Lots successifs.....	10 ^{cc}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	30	130	200
Acide azotique.....	14 ^{mg}	11,9	11,9	11,3	11,9	10,6	10,4	10,1	9,9	9,7	8,5	7,5	

Ainsi, après 250 centimètres cubes, le liquide recueilli présente la composition initiale.

Total de l'acide dans ces 250 centimètres cubes, 240 milligrammes correspondant à 326 centimètres cubes de la liqueur titrée.

Différence des deux volumes, c'est-à-dire eau absorbée par la terre 326 — 250 = 76 centim. cubes, soit 6,6 pour 100 du poids de la terre.

La propriété mise en évidence par cette expérience est nulle dans le sable pur et dans le calcaire. Elle existe dans l'argile, mais à un degré moindre que dans la terre. Ainsi un mélange de 80 sable et 20 argile n'a retenu que 2 pour 100 d'eau. Cette propriété doit d'ailleurs varier avec la nature des argiles.

L'auteur revient ensuite au déplacement des solutions contenues dans le sol.

Il a mis dans une allonge 3 kilogrammes de terre sur 40 centimètres de hauteur, et dans une autre 1 kilogramme sur 20 centimètres. Le premier lot de 10^{cc} de la grande allonge a donné 24 milligrammes de résidu, le premier lot de la petite a donné 23 milligrammes. Si l'on fait varier l'humidité de la terre, la dissolution obtenue doit se concentrer ou s'étendre suivant que la terre perd ou gagne de l'eau :

	Terre du 16 octobre.			Terre du 14 novembre.		
	I.	II.		I.	II.	III.
Humidité	17 p. %	15	Humidité	14,3 p. %	12,4	3
Résidu pour 10 ^{cc}	22 ^{mg}	27	Résidu	23 ^{mg}	29	103
Acide azotique	4,1	5,7				

En conséquence la proportion des principes fertilisants entraînés par les pluies dans le sous-sol, dépend non-seulement de la quantité d'eau tombée, mais aussi de l'état d'humidité du sol avant la pluie. Ainsi, après une sécheresse, des pluies suffisantes pour détremper la terre et

produire des infiltrations au delà du sol utile, pourront causer plus de perte qu'une pluie plus intense tombant sur un sol déjà humide.

CHIMIE PHARMACEUTIQUE.

Essai de la glycérine médicinale (1).

Il arrive encore assez fréquemment que la glycérine appliquée sur la peau ou sur les plaies, loin d'exercer une action calmante, produit au contraire une irritation souvent très-fâcheuse. Cela s'observe surtout avec la glycérine purifiée par des procédés chimiques et introduite dans le commerce sous le nom de glycérine pure. L'acide sulfurique peut servir pour distinguer la glycérine calmante de la glycérine irritante.

En mélangeant volumes égaux d'acide sulfurique rectifié à 1,83 de poids spécifique et de glycérine, il y a élévation de température et production d'une légère coloration brunâtre.

Si le mélange reste limpide, sans indiquer un dégagement de gaz, la glycérine est calmante et propre à l'usage médicinal. La glycérine irritante donne dans les mêmes circonstances un dégagement de gaz plus ou moins abondant.

100 grammes d'une pareille glycérine ont fourni environ 8 centimètres cubes de gaz, formés de volumes à peu près égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, cependant l'oxyde de carbone dominait. D'après cela, il était permis de conclure à l'existence de combinaisons renfermant de l'acide oxalique et de l'acide formique dans cette glycérine.

En effet, la présence de ces acides, qui y étaient probablement en combinaison avec l'ammoniaque, put y être décélée; cette glycérine était d'ailleurs tout à fait neutre aux réactifs.

Il en résulte que pour l'usage médicinal on ne doit faire usage que de glycérine purifiée par distillation.

E. K.

(1) *Boettger's polytechnisches Notizblatt*, 1867, n° 5, p. 75.

Sur l'aconit, par M. Th. B. GROVES (1).

L'aconit renferme-t-il une substance assez volatile à laquelle on puisse attribuer une partie de ses propriétés?

Telle est la première question que M. Groves s'est posée.

L'existence de ce principe volatil a été supposée pour expliquer l'altération des propriétés de l'aconit par l'ébullition dans l'eau, ou même par une simple dessiccation; mais cette grande altérabilité a été contestée. On a raisonné aussi par analogie, sachant qu'il existait de semblables principes chez certaines renonculacées voisines de l'aconit, par exemple dans l'anémone. En distillant l'aconit frais avec de la chaux, M. Groves a obtenu un produit manifestement alcalin, d'une odeur herbacée, mais tout à fait limpide. La réaction du liquide distillé se maintint alcaline pendant tout le cours de l'opération, ce qui lui fit supposer qu'elle provenait d'une décomposition graduelle de la plante, plutôt que d'une simple élimination de quelque matière alcaline. Le produit, neutralisé par l'acide oxalique et réduit à un petit volume par une évaporation effectuée à une basse température, se montra trouble et légèrement coloré. On ne put y déceler la présence d'un alcaloïde par les réactifs ordinaires, et une seconde distillation en présence d'un excès de chaux ne put en extraire que de l'ammoniaque. La distillation de la racine effectuée dans des conditions variées lui a donné pareillement des résultats négatifs. M. Groves en conclut que l'aconit ne renferme pas de matière volatile. La différence d'action qui existe entre l'aconitine et la racine sèche s'explique par la présence dans cette dernière d'une grande quantité de résine âcre, et si l'aconit perd de ses propriétés par la dessiccation, cela tient à la grande altérabilité de l'aconitine elle-même.

Dans la deuxième partie de sa note, M. Groves donne un procédé de préparation de l'aconitine qui permet d'obtenir facilement cet alcaloïde sous la forme de cristaux.

M. Groves prépare une teinture concentrée de racine d'aconit dans l'esprit de bois fortement acidulé par l'acide chlorhydrique, et la distille après y avoir ajouté une certaine quantité d'eau. La résine et l'huile se séparent graduellement d'un liquide aqueux qui est chauffé à l'air libre pour chasser les dernières traces d'esprit de bois. On laisse refroidir, et après avoir séparé le liquide clair à l'aide d'une pipette,

(1) *Pharmaceutical Journal*, t. VIII, p. 108.

on y ajoute un fort excès d'iodhydrargyrate de potasse. Il en résulte une masse crèmeuse que l'on chauffe graduellement à 100° (Fahr. ?), en agitant sans cesse jusqu'à ce que le précipité se sépare sous forme d'une masse résineuse concrète. Pour le décomposer, on peut le dissoudre dans l'esprit de bois chaud, et ajouter un léger excès d'azotate d'argent en dissolution aqueuse chaude. La liqueur, séparée par le filtre de l'azotate d'argent, contient alors des azotates de mercure, d'argent et d'aconitine. On précipite les métaux par l'hydrogène sulfuré, et on agite à plusieurs reprises la dissolution avec de l'éther, en présence d'un excès de carbonate de potasse. L'éther évaporé laisse un résidu faiblement coloré en brun, en partie cristallin, en partie transparent comme une résine fondue, et d'une réaction fortement alcaline. On le reprend par l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique, et on l'abandonne à l'évaporation après filtration. L'azotate cristallise plus facilement que le sulfate et le chlorhydrate, en prismes à base rhombe, terminés par des sommets dièdres, qui s'effleurissent facilement par la chaleur.

L'aconitine cristallisée, préparée par M. Groves, possède des propriétés physiologiques énergiques; il en conclut qu'on devrait l'employer en médecine à l'exclusion de toute autre. Mais on sait que l'aconitine amorphe de M. Hottot est peut-être encore plus active; il règne sur l'importante question de l'aconitine une grande obscurité, malgré les efforts continuels tentés depuis quelques années dans cette voie.

A. V.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME SEPTIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

- ABEL. Coton-poudre, 557.
ALEKSEYEFF (P.). Nitrotoluène cristallisé, 376.
ANTHOINE et GENOUX. Irisation des émaux et de la porcelaine, 526.

B

- BARTH (L.) et H. HLASIWETZ. Décomposition des résines par la potasse (*suite*), 431.
BABO (L. de) et A. CLAUD. Ozone, 484.
BAUER. Action du chlore sur l'amylène, 168.
BAUMSTARK (F.). Réactions de l'acide chlorosulfurique, 152. — Action de l'oxychlorure d'acide sulfurique sur quelques composés organiques, 348.
BEYER (A.) et C.-A. KNOP. Produits de réduction de l'isatine, 436.
BÉCHAMP (A.). Analyse des eaux de Vergèze, 159.
BEILSTEIN (F.) et P. GEITNER. Isomérisation dans la série benzoïque, 180. — Isomérisation des toluènes chlorés, 251.
BEILSTEIN (F.) et HIRZEL. Produits d'oxydation du cumène de goudron de houille (triméthyle-benzène), 345.
BELGRAND (E.) et LEMOINE. Essais hydrométriques des eaux de la Seine (crue de septembre 1866), 5.
BELOHOUBEK. Recherche spectrale des alcalis, 493. — Dosage de l'urane, 494.
BERTHELOT (M.). Combinaison de l'acide picrique avec les carbures d'hydrogène, 30. — Chrysène et anthracène, 43. — Nouvelle application des méthodes de réduction en chimie organique, 53. — Propriétés oxydantes des homologues de la benzène, 109. — Action du potassium sur les carbures d'hydrogène, 110. — États isomériques du styrène, 112. — Synthèse pyrogénée du toluène et formation de divers produits du goudron de

houille, 113. — Sur quelques conditions thermochimiques qui déterminent les réactions pyrogénées, 122. — Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues, 124. — Soufre mou, 197. — Action de la chaleur sur les homologues de la benzène, 217. — Action de la chaleur sur le rétène, 231. — Action réciproque des carbures d'hydrogène. Synthèse du styrène, de la naphthalène et de l'anthracène, 274. — Polymères de l'acétylène. Synthèse de la benzène, 303. — Théorie des corps polymères et sur la série aromatique, 310.

BESANEZ. Voyez GORUP-BESANEZ.

BEYER (A.). Maturation des fruits, 192.

BIZIO (J.). Influence de l'urine sur quelques réactions, 522.

BOISBAUDRAN (de). Voyez LECOQ de BOISBAUDRAN.

BOLLEY (P.). Oxydation des alliages d'étain et de plomb, 399. — Hypochlorite de magnésie, 524.

BONTEMPS. Sur le verre, 462.

BRANDES (R.). Acide acétique, 501.

BRAUN (C.). Action de l'eau sur les cobalti-cyanures; leur dosage volumétrique, 161.

BRUSEWITZ et CATHANDER. Sels de thialdine, 450.

BULIGINSKI et ERLÉNMEYER. Oxydation du cuminol et du cymène, 425.

BULK (C.). Acide isomalique, 256.

C

CARO. Matières colorantes bleues et violettes, 269.

CARO et GRIESS. Fabrication industrielle de la diazobenzène, 270.

CATHANDER et BRUSEWITZ. Sels de thialdine, 450.

CHAPMAN (E.-T.). Mercuréthyle, 169. — Action de l'acide azoteux sur la naphtylamine, 519.

CHAPMAN et THORP. Oxydation graduelle de quelques composés organiques par l'acide chromique, 423.

CHAPOTEAUT, de LAIRE et GIRARD. Formation des monamines secondaires des séries phénylique et toluïque, 360.

CHYDÉNIUS (J.-J.). Pseudo-urée héxylénique, 481.

CLARK (J.) et R. FITTIG. Acide amidovalérique, 253.

CLAUS (A.) et L. de BABO. Ozone, 484.

CLEMANDOT. Sur le verre, 464.

CLÈVE (P.-F.). Combinaisons ammoniacales du platine, 12.

CLÖTTA (A.). Recherche de la strychnine, 166.

COLTON. Protoxyde d'azote comme agent anesthésique, 361.

COMMAILLE (A.). Sur l'œuf de poule et l'œuf de cane, 87.

CORNU. Instrument de M. Jellet pour la mesure des pouvoirs rotatoires, 4. — Contraction des mélanges de SO^2H_2 et d'eau, 3.

CRINSOZ. Matière colorante jaune de l'indigo, 441.

D

DAMOUR. Alliage d'or, d'argent et de cuivre, 402.

DEBRAY (H.). Sulfates basiques d'alumine, 9. — Oxychlorure de cuivre hydraté, artificiel (atacamite), 104. — Dissociation du carbonate de chaux, 194.

DESIGNES. Voyez KESSLER-DESIGNES.

DEVILLE (H.). Voyez SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

DIETRICH (E.). Composition des marons comestibles, 165.

DOLLFUS et MIEG. Garancine modifiée, 95.

DOMYKO. Sur divers sélénures multiples, 408.

DRAGENDORFF. Recherche des alcaloïdes, 165. — Moyen de distinguer SbH^3 de AsH^3 , 493.

DRAGENDORFF et KUBLY. Principes des feuilles de séné, 356.

DUBOIS (E.). Action du chlorure de sulfuryle sur quelques substances organiques, 498.

DUPREY. Moyen de rendre le violet Hofmann soluble dans l'eau, 95.

E

ENDEMANN. Acide éthylsulfureux, 505.

ERLENMEYER (E.). Action de l'acideiodhy-

drique sur la glycérine, 173. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide eugénique, 179. — Acide glycolique, 514.

ERLENMEYER et BULIGINSKI. Oxydation du cuminol et du cymène, 425.

ERNST (T.) et R. FITTIG. Méthylxylène et éthylxylène, 167.

EWARTS. Dérivés bromés du camphre, 498.

F

FICK (A.) et J. WISLIZENUS. Origine de la force musculaire, 271.

FITTIG (R.) et T. ERNST. Méthylxylène et éthylxylène, 167.

FITTIG (R.) et J. CLARK. Acide amidovalérique, 253.

FITTIG (R.) et H. STELLING. Dibenzyle, 169.

FLECK (H.). Séparation du cobalt et du nickel, 340.

FLEISCHER. Sulfobenzol ou sulfure de toluylène, 344.

FOUQUÉ. Relations qui existent entre la composition, la densité et le pouvoir réfringent des solutions salines, 386.

FRÉMY (E.). Cristallisation des composés insolubles, 388.

FRESENIUS (R.). Dessiccation des gaz, 150. — Recherche et dosage du fluor, 493.

FRIEDEL (C.). Forme des cristaux de fluosilicate de magnésie, 97.

FRIEDEL (C.) et A. LADENBURG. Nouvel hydrocarbure, 65. — Nouvel anhydride mixte silico-acétique, 218. — Sur quelques combinaisons du silicium et les analogies de ce corps avec le carbone, 322. — Mercaptan silicique, 472.

FRISCH (Kuno). Basicité de l'acide tartrique, 257.

FROENDE. Recherche de la morphine, 166.

G

GAL (H.). Nouveaux dérivés des acides gras, 329.

GEITNER (P.) et F. BEILSTEIN. Isomérisation dans la série benzoïque, 180. — Isomérisation des toluènes chlorés, 251.

GENOUX et ANTHOINE. Irisation des émaux et de la porcelaine, 526.

GIBBS (W.). Action de l'hypermanganate de potasse sur quelques métaux, 394.

GIRARD et de LAIRE. Bleu de diphenylamine, 363. — Mauvaniline, matière colorante, 366.

GIRARD, de LAIRE et CHAPOTEAUT. Formation des monamines secondaires des séries phénylique et toluïque, 360.

GISEKE. Essai commercial du sulfate d'alumine, 361.
 GORUP-BESANEZ. Goudron de bois de hêtre, 500.
 GRABOWSKI (A.) et H. HLASIWETZ. Acide cugénique, 178.
 GRABOWSKI (A.), L. BARTH, et H. HLASIWETZ. Synthèse des résines, 432.
 GRAEBE (C.). Oxyacides de la série aromatique, 182.
 GREINER (E.). Acides formique et valérique, 503.
 GRIESS et CARO. Fabrication industrielle de la diazobenzine, 270.
 GRIMAUZ (E.). Benzoin, hydrobenzoin, etc., 378. — Dérivés bromés de l'acide gallique, 479.
 GRIMAUZ (E.) et C. LAUTH. Chlorure de benzyle, 105. — Bromure de benzyle, 108. — Dérivés chlorés du xylène, 233.
 GROVES (T. B.). Aconit, 539.

II

HAGER. Sulfure de carbone dans le pétrole et dans la benzine, 527.
 HAUER (de). Séléniate double de potasse et de cadmium, 489.
 HAUTEFEUILLE (P.). Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures, 198. — Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique, 203.
 HEINTZ (W.). Diéthylglycolle et composés, 429. — Acide thiodiglycolique, 430. — Dosage des matières minérales et organiques dans les eaux, 496. — Glycolates, 514. — Ether et triamide de l'acide triglycolamidique, 515. — Urées, 515.
 HEINTZEL (G.). Acide malonique, 189. — Dérivés du pierammonium, 447.
 HENRY (Louis). Nitriles monoatomiques, 86.
 HERMES (O.). Combinaisons sulfocyaniques, 154.
 HESSE (O.). Lichens et dérivés, 263. — Rhéadine, 454.
 HIGGIN. Noir d'aniline, 93.
 HIRZEL (G.). Acide pyromucique, 190.
 HIRZEL et F. BEILSTEIN. Produits d'oxydation du cumène du goudron de houille (tryméthyle-benzine), 245.
 HLASIWETZ (H.) et A. GRABOWSKI. Acide engénique, 178.
 HLASIWETZ (H.) et L. BARTH. Décomposition des résines par la potasse (*suite*), 431.
 HLASIWETZ (H.), L. BARTH et A. GRABOWSKI. Synthèse des résines, 432.
 HOPPE-SEYLER (F.). Présence de l'indium dans le wolfram, 395.
 HOW. Natroborocalcite, 404.

HÜBNER. Acides bromonitrobenzoïques, 176.
 HÜBNER et SCHULZE. Acides chloronitrobenzoïque, chloronitrosalicylique et chloronitrodraçylique, 507.

J

JACOBSEN. Moyen de reconnaître la présence d'un acide libre dans les huiles, 96.
 JAVAL. Voyez PARAF-JAVAL.

K

KEMMERER. Acide isomalique, 255.
 KEKULÉ (A.). Nitrotoluène, 105.
 KEMP et TOLLENS. Formiate d'allyle, 247.
 KESSLER. Fluosilicate de magnésie, 97. — Encre à mater et à écrire sur verre, 525.
 KESSLER-DESIGNES. Action des acides sur les jus sucrés, 530.
 KESTNER (Voyez SCHEURER-KESTNER).
 KLETZINSKI. Sur quelques alcaloïdes, 452.
 KNOP (C.-A.) et A. BEYER. Produits de réduction de l'isatine, 436.
 KOBELL (de). Franklinite et thomsonite d'Islande, 244.
 KOECHLIN (Cam.). Alizarine (propriétés tinctoriales), 235.
 KOERNER (W.). Synthèse de la résorcine, 261.
 KOLB (J.). Etude théorique de la fabrication de la soude, 370.
 KOLBE et WISCHIN. Aldéhyde phtalique, 172.
 KOLLER. Solubilité de l'iode dans le tannin, 164.
 KREUSLER (C.). Emploi de l'hydrate de baryte dans les analyses organiques, 164.
 KREUSLER (U.). Acide paranitrotoluïque et dérivés, 185.
 KUBLY et DRAGENDORFF. Principes des feuilles de séné, 356.

L

LADENBURG (A.) et C. FRIEDEL. Nouveaux hydrocarbures, 65. — Anhydride mixte silico-acétique, 213. — Sur quelques combinaisons du silicium et analogies de ce corps avec le carbone, 322. — Mercaptan silicique, 472.
 LAIRE (de) et GIRARD. Bleu de diphenylamine, 363. — Mauvaniline, matière colorante, 366.
 LAIRE (de), GIRARD et CHAPOTEAUT. For-

mation des monamines secondaires des séries phénilyque et toluïque, 360.
LARKIN. Lampe à magnésium, 369.
LAUTH (C.). Violets de méthylaniline, 363. — Diméthylaniline et hydrate de triméthylphénylammonium, 448.
LAUTH (C.) et E. GRIMAU. Chlorure de benzyle, 105. — Bromure de benzyle, 108. — Dérivés chlorés du xylène, 233.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. Dosage du cuivre, 468.
LEFORT (J.). Graines de nerprun, 440.
LIEBIG (J. de). Cyanurénate de baryte, 441.
LEMOINE (G.) et E. BELGRAND. Essais hydrotimétriques des eaux de la Seine, (crue de septembre 1866), 5.
LE ROUX (T.-P.). Trempe de quelques borates, 485.
LIMPRICHT et RUBIEN. Enanthylidène et caprylidène, 346.
LINDEMANN (E.). Synthèse de la glycérine par la trichlorhydrine, 172. — Dialyle, 424. — Transformation de l'oxyde de propylène en acétone, 428.
LIPPMANN et LOUGUININE. Cymène du camphre, 374.
LOEWE (J.). Hydrate d'alumine et dosage de Al_2O_3 , 249. — Action de l'azotate de potasse et de l'azotate de plomb sur le sous-acétate de plomb, 249. — Sulfate d'acide urique, 442. — Azotates et acétates basiques de plomb, 490. — Séparation des matières organiques dans les eaux, 497.
LOSSEN (W.). Recherche du cuivre dans l'économie, 163.
LOUGUININE et LIPPMANN. Cymène du camphre, 374.
LUDDECKE (W.). Combinaisons du bismuth, 491.
LUDWIG (H.). Hyoscyamine, 521.

M

MERKER. Toluylène et dérivés sulfurés du toluène, 171.
MAISCH. Principe toxique des feuilles du *Rhus toxicodendron*, 351.
MALLET. Préparation du chlore et de l'oxygène, 522.
MARTIN (Stan.). Principes de la racine de *Sarracenta purpurea*, 358.
MAUMENE (E.-J.). Action des oxydes sur le décilène (naphtaline), 72. — Nomenclature des hydrocarbures, 73.
MERZ. Hydrates siliciques, 392. — Sur l'acide titanique, 400.
MEYER (L.). Chlorure d'éthyle, 252.
MIEG et DOLLFUS. Garancine modifiée, 95.
MILLER (John.-T.). Dosage de l'éther nitreux dans l'esprit de nitre, 417.

MITSCHEWICH (Al.). Recherche de Cl, I, Br par l'analyse spectrale, 157.
MONIER (E.). Hygromètre à cheveu portatif, 466.
MOHS (R.). Action de l'alcoolate de soude sur l'iode de tétréthylammonium, 347.
MOOS. Action du glycol monosodé sur le monacétate de glycol, 346.
MORKOWNIKOFF (W.). Isoméries dans la série des acides gras, 350.
MÜLDER. Huiles siccatives, 508.
MULHAUSEN. Réaction du cyanure de potassium sur la binitronaphtaline, 426.

N

NICKLÈS (J.). Fibres propres à fabriquer la pâte à papier, 336.
NEUBAUER (C.). Créatine et créatinine, 457.
NORDENSKJÖELD (A.-E.). Minéraux thallifères et sélénifères de Skrikerum, 409.

O

OSTROP (H.) et R. OTTO. Acide benzylsulfureux, 188.
OVERBECK (O.). Dérivés de l'acide oléique, 351.

P

PARAF. Résidus de la préparation de la rosaniline, 92.
PARAF-JAVAL. Transformation des acides gras liquides en acides solides, 533.
PARAF et WANKLYN. Préparation industrielle de l'iode et du brome, 89. — Vert d'aniline, 269.
PELLET (H.). Décoloration de l'iodeure d'amidon par la chaleur, 147.
PELONZE (J.). Sur le verre, 458.
PERNOD. Extrait de garance, 533.
PERROT (A.). Nouvel appareil de fusion et de chauffage par le gaz, 332.
PHIPSON. Magnétisme des fers oligistes, 321. — Aimantation de quelques minéraux, 322. — Méthode pour reconnaître l'iode et le brome, 467.
PICCARD (J.). Phosphates, 488.
PLANTÉ (J.). Production de l'ozone, 389.
POCKOLT (T.). Palicourine, 522. — Acide palicourique, 521. — Acide myocotonique, 521.
PREUSS. Fumarine, 453.
PREYER (W.). Méthode analytique nouvelle pour distinguer les matières colorantes, 341.

PRIBRAM. Dosage des tannins, 496.
PUSCHER. Gélatine incolore, 534.

RAMMELSBERG. Acide chromique cristallisé, 152. — Kainite et Kiesérite de Stassfurt, 247.

REGNAULD (Jules). Changements inverses de volumes consécutifs à la formation des sels alcalins au sein de l'eau, 883.

REICHARDT (E.). Séparation de l'oxyde de manganèse et des oxydes de fer, 495.

REINECKE. Action du chlore et du brome sur l'acide anisique, 177. — Acide monobromobenzoïque, 187.

REINSCH. Acide malique des fruits du sumac, 190.

RIBAN (J.). Coriamyrtine et dérivés, 79.

RITTHAUSEN. Acide glutamique, 442.

ROCHLEDER. Principes de l'écorce de la racine de pommier, 191. — Composition des feuilles d'*épacris*, 358.

ROSCOE. Isomorphisme des perchlorates de thallium, de potassium et d'ammonium, 393.

ROSSEM (Van). Acide cinnamique, 175.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et F. WOHLER. Bore graphitoïde, 390.

SCHIEBLER (C.). Principes contenus dans le suc de betteraves, 261.

SCHREURER-KESTNER. Théorie de la préparation de la soude artificielle, 207.

SCHIFF (H.). Action des aldéhydes sur les alcaloïdes et les sulfites d'aniline, 443. — Dérivés de la rosaniline, 518.

SCHLOESING (T.). Principes solubles de la terre végétale, 535.

SCHMID (Werner). Action de la lumière sur l'iodure de plomb, 153. — Fumées de phosphore, 238. — Action du peroxyde de manganèse sur les solutions cuivriques, 244.

SCHNEIDER (R.). Nouveau sulfure double de mercure et de potassium, 398. — Bromure de sélénium, 241. — Iodures de sélénium, 390. — Sulfure et sélénure de cyanogène, 391.

SCHOENBEIN. Peroxyde d'hydrogène et ozone par l'oxydation lente des matières organiques, 238. — Action du noir de platine, de Rh, Ru et Ir, sur l'eau de chlore, les hypochlorites, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, 339.

SCHORLENNER (C.). Nouvelle série d'hydrocarbures, 250.

SCHOTTLAENDER (P.). Hyposulfite de platine et de sodium, 403.

SCHROEDER (H.). Acide palmitoléique, 188.

SESTINI (Fausto). Soufre mou, 195. — Composition de divers fruits secs, 236. — Nouvelle variété de cire, 482.

SEYLER. (Voy. HOPPE-SEYLER.)

SIEWERT. Nouveau terme d'oxydation du cuivre, 242.

SILLIMAN (E.). Emploi de l'amalgame de sodium pour l'extraction de l'or et de l'argent, 91.

SKEY (William). Séparation de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, 416.

SOKOLOFF. Mononitrochlorobenzines et dérivés, 499.

SOSTEMANN. Applications de la paraffine, 532.

SPIRGATIS (H.). Résine d'*ipomœa turpethum*, 359.

SQUIRE. Glycérine cristallisée, 429.

STAEDELER (G.). Sur la topaze, 245. — Liévrite et formules des silicates, 405.

— Présence prétendue de l'iode dans l'air, dans l'eau et les aliments, 415.

STAHLSCHEIDT (C.). Phénomènes de réduction par le zinc, 487.

STEIN. Méthode pour constater la présence de l'alcali libre dans les savons et dans les sels à réaction alcaline, 417.

STEIN (W.). Morindine et Morindon, 434. — *Grœnhartine*, matière colorante, 435.

STELLING (H.) et R. FITTIG. Dibenzyle, 169.

STOLBA. Préparation de l'acide sulfureux, 240. — Sesquicarbonate sodico-potassique, 241. — Précipitation du nickel à l'état de sulfure, 340. — Nouvel emploi de la paraffine dans les laboratoires, 362.

STENHOUSE (J.). Distillation sèche des sulfobenzidates, 510.

STUART (Graham). Azote dans l'acier, 161.

T

TERREIL (A.). Réduction de l'acide azotique et des azotates, 7. — Composition de l'eau de la mer Morte, 157.

THORP et CHAPMAN. Oxydation graduelle de quelques composés organiques par l'acide chromique, 423.

TICHBORNE. Chlorate de quinine, 449.

TISSANDIER (G.). Application de la racine de luzerne à la fabrication du papier, 148.

TOLLENS (B.). Acide cyanhydrique par la méthylamine, 449.

- TOLLENS** et **KEMP**. Formiate d'allyle, 347.
- TRENN** (A.-L.). Carbonate d'ammoniaque dans le blanchiment, 534.
- ▼
- VILLE** (G.) et **JOULIE**. Nouvelle matière dans les tubercules de topinambour, 262.
- VOHL** (H.). Action de l'acide azotique fumant sur les dérivés chlorés de la benzine, 424.
- VOLLRATH** (A.). Xylène, 342.
- ▼▼
- WAGNER** (R.). Extraction du mercure par voie humide, 91. — Fabrication de l'acide azotique, 361. — Dosage de l'essence de mirbane (nitrobenzine) dans l'essence d'amandes amères, 418. — Conservation du sodium, 524. — Méthode hydrostatique de dosage de la paraffine dans la cire, 420.
- WANKLYN**. Préparation des iodures alcooliques, 92.
- WANKLYN** et **PARAF**. Préparation industrielle de l'iode et du brome, 89. — Vert d'aniline, 269.
- WARTEA** (V.). Wisérine, 404. — Pennine, 246. — Césium et rubidium dans les eaux d'Ems, 248.
- WEBER** (OTTO). Composition des os dans l'ostéomalacie, 271.
- WEBER** (R.). Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, 151. — Action du chlorure d'iode sur le sulfure de carbone, 487.
- WELDON** (Walter). Fabrication de la soude, 90.
- WERNER**. Voyez **SCHMID** (Werner).
- WHEELER** (G.). Action de MnO_2 sur l'acide urique, 521.
- WINCKLER** (Cl.). Mode de préparation de l'oxygène, 239. — Purification du graphite, 240.
- WISCHIN** et **KOLBE**. Aldéhyde phthorique, 172.
- WISLICIENUS** (J.) et **A. FICK**. Origine de la force musculaire, 271.
- WOEHLER** (F.). Sur l'osmium, 397. — Séparation du cuivre et du palladium, 416.
- WOEHLER** (F.) et **H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE**. Bore graphitoïde, 390.
- WURTZ** (A.). Nouvelle classe d'urées composées, 141. — Nouvelle classe d'ammoniaques composées, 143.
- ▼
- ZININ**. Benzoïne, 260.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME SEPTIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

ACÉTATES basiques de plomb, 490.
 ACÉTONE par l'oxyde de propylène, 428.
 ACÉTONITRILE, 86.
 ACÉTYLÈNE. Conversion en acide oxalique, 126.
 — Conversion en benzine, 304.
 — Constitution, 314.
 ACIDE amidobeuзойique, 180.
 — amidodracyle, 180.
 — amidovalérique, 252.
 — anisique, 177-184.
 — aspartique, 261.
 — azodracyle, 181.
 — azoteux. Action sur la naphtylamine, 519.
 — azotique (réduction de l'), 7.
 — — préparation, 361.
 — — séparation de SO_3 , 416.
 — — dosage dans les terres végétales, 535.
 — barbiturique, 189.
 — benzylsulfureux, 188.
 — borique (sulfate d'), 392.
 — bromamidobenzoïque, 177.
 — bromanilique, 176.
 — bromazobenzoïque, 177.
 — bromodracyle, 176.
 — cathartique, 356.
 — cathartogénique, 337.
 — chloronitrobenzoïque, 507.
 — chloronitrodacyle, 502.
 — chloronitrosalylique, 501.
 — chlorosulfurique, 152.
 — chromique (oxydation des matières organiques par l'acide), 423.
 — — cristallisé, 152.
 — cinnamique, 174.
 — crotonique, 257.
 — cyanhydrique, 449.
 — déhydracétique, 503.
 — divalérylène-dibutylène-carbonique, 504.
 — dibromamidodracyle, 180.
 — dibromanisique, 177.
 — dibromodracyle, *id.*
 — dibromogalique, 479.
 — dibromolécanorique, 265.

ACIDE dibromorsellique, 267.
 — dichloranisique, 177.
 — éthyldiformique, 594.
 — éthyldivalérique, 505.
 — éthylsulfureux, 505.
 — eugénique, 178-179.
 — férulique, 178.
 — glutamique, 442.
 — glycolique, 514.
 — hydrindique (*Voyez Dioxindol.*)
 — hypersulfocyanhydrique, 156.
 — insolinique, 345.
 — iodhydrique (action de la chaleur), 203.
 — — (action sur quelques chlorures et sulfures), 199.
 — — (action sur la glycérine), 173.
 — — (action sur l'acide eugénique), 179.
 — isobromobutyrique, 350.
 — isobutyrique (anhydride), 350.
 — isocaproïque, 350.
 — isodioxytéarique, 355.
 — isomalique, 255.
 — lécanorique, 263.
 — linoléique, 509.
 — malique, 190.
 — malonique, 178-189.
 — méthylacétique, 502.
 — méthylsalicylique, 183.
 — monobromobenzoïque, 187.
 — monobromogalique, 479.
 — monobromoléique, 352.
 — monobromostéarique, 354.
 — muconique, 190.
 — myoconique, 522.
 — naphthocyanique, 427.
 — oléique (dérivés), 351.
 — orsellique, 267.
 — osmieux, 395.
 — osmique, 397.
 — oxalique et homologues (synthèse), 124.
 — oxylinoléique, 509.
 — palmitoléique, 188.
 — paramidotoluique, 186.
 — paranitrotoluique, 185.
 — parazo-amidotoluique, 187.
 — paroxybenzoïque, 184.

ACIDE picrique (combinaisons avec les carbures d'hydrogène), 30.
 — propionique, 176.
 — protocatéchnique, 178.
 — pyromucique, 190.
 — silicique (hydrates d'), 392.
 — stéarolique, 352.
 — stéaroxylrique, 354.
 — sulfobenzidique, 511.
 — sulfocyanhydrique, 154.
 — sulfureux (préparation), 240.
 — — (action sur l'alcool sodé), 506.
 — sulfurique (théorie de sa fabrication), 151. — Séparation de AzO^5 , 416.
 — taigutique, 435.
 — tartrique (basicité de l'), 257.
 — tétrabromolécaneorique, 265.
 — thiodiglycolique, 430.
 — titanique, 400.
 — tribromamidobenzoïque, 180.
 — triglycolamidique, 515.
 — urique (sulfate d'), 442.
 — xylilique, 345.
ACIDES bromonitrobenzoïques, 176.
 — gras liquides. Leur conversion industrielle en acides gras solides, 533.
ACIER (azote dans l'), 161.
ACONIT, 539.
AGATES (coloration artificielle des), 526.
AIMANTATION de quelques minéraux, 322.
ALCALIS. Recherche par l'analyse spectrale, 493.
 — Recherche de l'alcali libre dans les savons, 416.
ALCALOÏDES (recherche des), 165.
 — (action des aldéhydes sur les), 443.
ALCOOL isopropylique, 347.
 — sodé, 347-506.
ALDÉHYDE phtalique, 172.
ALDÉHYDES. Action sur les alcaloïdes et les sulfites d'aniline, 443.
ALIZARINE. Propriétés tinctoriales, 233.
ALLIAGE antique d'or, d'argent et de cuivre, 402.
ALLIAGES d'étain et de plomb (oxydation des), 399.
ALUMINE hydratée. Propriétés et dosage, 249.
AMALGAME de sodium pour l'extraction de l'or et de l'argent, 91.
AMIDOCINNAMATE d'éthyle, 175.
AMIDOXINDOL, 439.
AMMONIAQUES composées (nouvelle classe d'), 143.
AMYLENE, 168.
ANHYDRIDE silico-acétique, 213.
ANILINE, 120.
ANISOL, 185.
ANTHRACÈNE, 222.
 — (combinaisons avec l'acide picrique), 32.
 — (propriétés), 43.
 — (synthèse), 274-279-288.

ATACAMITE artificielle, 104.
AZODIOXINDOL, 437.
AZOTATES (réduction), 7.
AZOTATES basiques de plomb, 490.
AZOTE dans l'acier, 161.

B

BENZÉRYTHRENE, 52, 222.
BENZINE, 109-120-217-275-289.
 — (synthèse de la), 303.
 — (constitution de la), 315.
 — (dérivés chlorés et nitrés de la), 424.
 — action du chlorure de sulfuryle, 498.
BENZOÏNE, 260-378.
BENZOÏQUE (isomérisie dans la série), 180.
BENZONITRILE, 86.
BENZYLE (chlorure, bromure et phénate de), 105, 108.
BERZÉLIANITE, 411.
BINITRONAPHTALINE, 426.
BISMUTH (combinaisons de), 491.
BLANCHIMENT de la laine, 534.
BLEU de diphénylamine, 363.
BORATES (trempe de quelques), 485.
BORE graphitoïde, 390.
BORURE d'aluminium, 391.
BROMANILE, 176.
BROME, recherche par l'analyse spectrale, 157.
 — Préparation, 89.
 — Recherche en présence de l'iode, 467.
BROMURE d'acide oléique, 351.
 — de camphre, 498.
 — de sélénium, 241.
BROMURES d'acide stéarolique, 353.

C

CAMPBRE bromé, 499.
CAPRILIDÈNE, 346.
CARBONATE d'ammoniaque. Emploi dans le blanchiment, 535.
CARBURES d'hydrogène. Combinaison avec l'acide picrique, 30.
 — (séparation des), 40.
 — action du potassium, 110.
 — action réciproque, 274.
 — (statique des), 295.
CATHARTOMANNITE, 358.
CÉSIIUM dans les eaux d'Ems, 248.
CHAUFFAGE (appareil de) par le gaz, 332.
CHLORANILE, 177.
CHLORATE de quinine, 449.
CHLORE. Recherche par l'analyse spectrale, 157.
 — (Eau de) action de quelques métaux divisés, 339.
 — (Préparation du), 522.
CHLOROSULFURE de silicium, 472.

CHLORURE d'arsenic, 198.
— de benzyle, 105.
— de cadmium (combinaison de la créatine avec le), 458.
— d'éthyle. (*Voyez* ETHER CHLORHYDRIQUE.)
— d'iode, 487.
— de phosphore, 105.
— basique de picrammonium, 447.
— de nitrosopicrammonium, 447.
— de silicium, 105.
— de sulfuryle, 498.
— de titane, 405, 401.
— de zinc (combinaison de la créatine avec le), 458.
CHLORURES (action de Hl sur quelques), 198.
CHRYSENE, 222.
— Combinaison avec l'acide picrique, 42.
— dans l'anthracine brut, 52.
CHRYSOTOLUIDINE, 366.
CINNAMIDE, 175.
CIRE (nouvelle variété de), 482.
COBALT. Séparation du nickel, 340.
COBALTCYANURES. Action de l'eau et dosage, 161.
COLLE forte. Décoloration, 534.
COMPTES de la Société. Rapport sur les comptes de l'exercice 1866, p. 101.
CONTRACTION des mélanges de $\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$ et d'eau, 3.
CORIAMYRTINE et dérivés, 79.
COTON-POUDRE, 527.
CRÉATINE, 457.
CRÉATININE, 457.
CRISTALLISATION des composés insolubles, 388.
CROOKESITE, 413.
CUIVRE dans l'économie, 163.
— séparation du palladium, 416.
— dosage, 468.
CUMÈNE, 345.
CUMINOL (oxydation du), 425.
CUMOLÈNE, 229.
CYANOGENE (sélénure de), 391.
— (sulfure de), 391.
CYANURE de potassium, 426.
CYANURÉATE de baryte, 441.
CYMÈNE, 374.
— oxydation du), 425.

D

DÉCILÈNE (*voyez* naphtaline), 72.
DENSITÉS des dissolutions salines, leurs rapports avec les pouvoirs réfringents, 386.
DESSICCATION des gaz, 150.
DIALYLE, 424.
DIAZOENZINE, 270.
DIBENZYLE, 169.

DIBROMURE d'acide oléique, 351.
— d'acide stéarolique, 353.
DIÉTHYLGLYCOLLE, 429.
DIMÉTHYLANILINE, 448.
DIOXINDOL, 436.
DIPHÉNYLAMINE, 360.
— (bleu de), 363.
DITOLUYLAMINE, 360.

E

Eau du Jourdain, 157.
— de la mer Morte, 157.
EAUX de la Seine (essais hydrotimétriques pendant la crue de septembre 1866), p. 5.
— de Vergèze, 159.
— (matières organiques dans les), 496, 497.
EGORCE de pommier (principes de l'), 491.
ELECTIONS pour 1867, p. 3.
EMAUX (irisation des), 326.
ENCRE à *mater* et à écrire sur verre, 525.
EPACRIS (principes des feuilles d'), 358.
ERYTHRINE, 265.
ESPRIT de nitre (Dosage de l'éther nitreux dans l'), 417.
ESSENCE de mirbane. (*Voyez* NITROBENZINE.)
ETAIN. Alliages avec Pb, 399.
ETHER amidocinnamique, 175.
— amyloresellique, 267.
— butyllactique monoacétylé, 332.
— chlorhydrique, 252.
— formique (action du sodium), 503.
— glycolique monoacétylé, 320.
— méthylacétique, 501.
— méthylphénylique. (*Voyez* ANISOL.)
— monobromacétique, 331.
— nitreux (dosage), 417.
— nitrocinnamique, 175.
— sulfureux. Action de la potasse, 507.
— triglycolamidique, 515.
ETHYLENE, 275-291.
ETHYLE-XYLENE, 167.
EUKAIRITE, 409.

F

FEUILLES de séné (principes des), 356.
FLUOR. Recherches dans les silicates, 493.
FLUOSILICATE de magnésie cristallisé, 97.
FORCE musculaire, 271.
FORMÈNE, 289.
FORMIATE d'allyle, 347.
FRANKLINITE d'Islande, 244.
FRUITS (maturation des), 192.
— secs, 236.

FULMICOTON, 527.
FUMARINE, 453.

G

GARANCE (extrait de), 533.
GARANCINE modifiée, 95.
GAZ (appareil de chauffage par le), 322.
— (Dessiccation des), 150.
GÉLATINE incolore avec la colle forte, 534.
GLYCÉRINE, 172.
— cristallisée, 428.
— médicinale, 538.
GLYCOL monoacétique, 346.
— monosodé, 346.
GLYCOLATES, 514.
GLYCOLSULFITES, 349.
GRAPHITE (purification du), 240.
GRAVURE *mate* sur verre, 526.
GROENHARTINE, matière colorante, 435.

H

HEXACHLOROXYLÈNE, 501.
HÉXOILÈNE, 251.
HUILES. Moyen de reconnaître un acide gras libre dans les huiles, 96.
— siccatives, 508.
HYDRATE de baryte dans les analyses organiques, 164.
— de triméthylphénylammonium, 448.
HYDRATES, 392.
— d'acide silicique, 392.
HYDROBENZOÏNE, 378.
HYDROCARBURE nouveau, 65.
HYDROCARBURES (nouvelle série d'), 250.
HYDROGÈNE antimonisé, distinction de AsH_3 , 493.
HYDROGÈNE SILICÉ, 326.
HYDROTIMÉTRIQUES (essais de l'eau de Seine pendant la crue de septembre 1866), p. 5.
HYGROMÈTRE à cheveu portatif, 466.
HYOSCYAMINE, 452-521.
HYPERMANGANATES. (*Voyez* PERMANGANATES.)
HYPOCHLORITE de magnésie, 524.
HYPOCHLORITES. Action de quelques métaux divisés, 339.
HYPOSULFITE sodico-platinique, 403.

I

ILMÉNITE. Son aimantation, 322.
INDIGO (matière colorante jaune de l'), 441.
INDIUM dans le Wolfram, 395.
IODE (préparation), 89.
— recherche par l'analyse spectrale, 154.
— solubilité dans le tannin, 164.

IODE. Présence prétendue dans l'air et dans les aliments, 415.
— sa recherche en présence du brome, 467.
IODURE d'amidon (décoloration de l'), 447.
— d'argent, 200.
— de mercure, 201.
— de plomb, 153.
— de tétréthylammonium, 347.
— de titane, 201.
IODURES des radicaux alcooliques, 92.
— de sélénium, 390.
IPOMOEA turpethum (résine d'), 359.
IRISATION de la porcelaine et des émaux, 526.
ISATINE. Produits de réduction, 436.
ISOAMYLAMINE, 443.
ISOMÉRIE dans la série benzoïque, 180.
ISOMORPHISME des perchlorates de thallium, de potassium et d'ammonium, 393.

J

JUS sucrés (action des acides sur les), 530.

K

KAÏNITE de Stassfurt, 247.
KIESÉRITE de Stassfurt, 247.

L

LAMPE à magnésium, 369.
LICHENS (principes des), 263.
LIEVRITE, 405.
LINOXYNE, 510.
LUZERNE. Emploi de sa racine pour pâte à papier, 148.

M

MAGNÉSIUM (nouvelle lampe à), 369.
MAGNÉTISME des fers oligistes, 321.
MARRONS comestibles (composition des), 165.
MATIÈRE hydrocarbonée nouvelle dans les topinambours, 263.
MATIÈRES colorantes bleues et violettes, 269.
— — examinées à la lumière homogène, 341.
— organiques dans les eaux, 496, 497.
MATURATION des fruits, 192.
MAUVANILINE (matière colorante), 366.
MERCAPTAN silicique, 472.
MERCURE. Extraction par voie humide, 91.
MERCURÉTHYLE, 169.
MÉTHYLAMINE, 449.

MÉTHYLANILINE (violets de), 363.
MÉTHYLDIACÉTATE de cuivre, 501.
— d'éthyle, 501.
— de méthyle, 501.
— de sodium, 501.
MÉTHYLSALICYLATES, 183.
MÉTHYLE-XYLENE, 167.
MONOCHLORANILINES, 500.
MONOCHLORONITROBENZINES, 499.
MORINDINE, 434.
MORINDON, 434.
MORPHINE, 166.
MUSCULAIRE (force), 271.
MYRME, 432.

N

NAPHTALINE, 282.
— combinaison avec l'acide picrique, 33.
— (Action des oxydes sur la), 72.
— constitution, 319.
NAPHTYLAMINE, 319.
NATROBOROALCITE, 404.
NERPRUN (matières colorantes des graines de), 440.
NICKEL. Séparation du cobalt, 340.
NICOTINE par le dédoublement de la solanine, 453.
NITRILE cinnamique, 175.
NITRILES monatomiques, 85.
NITROBENZINE commerciale (Essai), 418.
NITROSODIOXINDOL, 437.
NITROSORINDOL, 439.
NITROTOLUENE, 105.
— cristallisé, 376.
Noir d'aniline, 93.



ENANTHYLIDÈNE, 346.
ŒUFS de poule et de cane, 87.
OPOPONAX, 432.
OSMIUM (faits pour l'histoire de l'), 396.
Os. Composition dans l'ostéomalacie, 271.
OXINDOL, 438.
OXY-ACIDES de la série aromatique, 182.
OXYCHLORURE d'acide sulfurique, 348.
— de cuivre hydraté artificiel, 104.
OXYDATION des alliages d'étain et de plomb, 399.
— graduelle des matières organiques par CrO_3 , 423.
— du cuminol et du cymène, 425.
OXYDE de cuivre nouveau, 243.
— de manganèse. Séparation des oxydes de fer, 495.
— d'osmium particulier, 396.
— de propylène (conversion en acétone), 428.
OXYDES de fer. Séparation de l'oxyde de manganèse, 495.

OXYGÈNE. Préparation, 239-522.
OZONE, 484.
— par l'oxydation lente des matières organiques, 238.
— (action de quelques métaux divisés sur l'), 339.
— production, 389.

P

PALLADIUM. Séparation du cuivre, 416.
PAPIER de racine de luzerne, 148, 236.
— (fibres servant à fabriquer le), 236.
PARAFFINE. Applications, 362-582.
— dosage dans les cires falsifiées, 420.
PARANAPHTALINE, 46.
PENNINE, 246.
PERCHLORATE de thallium isomorphe avec les perchlorates de K et AzH_4 , 393.
PERMANGANATE de potasse pour le dosage de l'urane, 494.
PERMANGANATES. Action sur les métaux, 394.
PEROXYDE d'hydrogène produit par l'oxydation lente des matières organiques, 238. — Action de quelques métaux divisés, 339.
— de cuivre hydraté, 153.
— de fer (oligiste), 321.
— de manganèse. Action sur l'acide urique, 521.
PÉTROLE (désinfection du), 527.
PHÉNYLTOLUYLAMINE, 360.
PHLORÉTINE, 191.
PHOSPHATES magnési-potassique et magnési-sodique, 394.
— (phénomène d'affinité des), 488.
PHOSPHORE (fumées du), 238.
PICRAMMONIUM (dérivés du), 447.
PICOÉRYTHRINE, 266.
PLATINE (combinaisons ammoniacales du), 12.
— (noir de), 339.
PLOMB. Alliages avec Sn, 399.
PORCELAINES (irisation de la), 526.
POTASSIUM. Action sur les carbures d'hydrogène, 110.
POUVOIRS RÉFRINGENTS des dissolutions salines, 386.
PROTOXYDE d'azote. Agent anesthésique, 361.
PSEUDO-URÉE amyloïdique, 141.
— héxylénique, 481.
PYROXYLINE, 527.

R

RÉDUCTIONS en chimie organique au moyen de l'acide iodhydrique, 54.
RÉFRINGENTS (pouvoirs), 386.
RÉDUCTIONS par le zinc, 487.

RÉSIDUS de la préparation de la rosaniline, 92.
 RÉSINE acaroïde, 431.
 — d'*Ipomoea turpethum*, 359.
 — myrrhe, 432.
 — opoponax, 432.
 RÉSINES (action de la potasse sur quelques), 431.
 — (synthèse des), 432.
 RÉSORCINE, 261.
 RÉTÈNE. Combinaison avec l'acide picrique, 33.
 — propriétés, 46, 231.
 RHÆAGÉNINE, 456.
 RHÆADINE, 454.
 RHAMNÉGINE, 440.
 RHAMNINE, 440.
 RHUS TOXICODENDRON (principe toxique des feuilles du), 351.
 ROSANILINE. Dérivés par l'action des aldéhydes, 518.
 ROTATOIRES (pouvoirs). Instrument de de M. Jellet, 4.
 RUBIDIUM dans les eaux d'Ems, 248.
 — Extraction des eaux-mères du salpêtre, 248.

S

SAGAPENUM, 431.
 SARRACÉNINE, 358.
 SARRACENTA PURPUREA (principes de la racine de) 358.
 SAVONS (moyens de constater l'alcali libre dans les), 416.
 SÉLÉNIATE de potasse et de cadmium, 489.
 SÉLÉNIURE de cyanogène, 391.
 SÉLÉNIURES natifs complexes, 408.
 — thallifères, 409.
 SENNACROL, 357.
 SENNAPICRINE, 357.
 SESQUICARBONATE sodico-potassique, 241.
 SILICATES (formules des), 405.
 SILICIUM. Combinaisons et analogies du silicium avec le carbone, 322.
 SILICIURE d'hydrogène. (Voyez HYDROGÈNE SILICÉ.)
 SILICO-ACÉTIQUE (anhydride), 213.
 SODIUM. Action sur l'éther méthylacétique, 501. — Action sur les éthers éthyloformique et éthylvalérique, 501 et 503.
 — (conservation du), 524.
 SOLANINE, 452.
 SOUDE artificielle (théorie de la fabrication de la), 207, 370.
 SOUFRE mou, 195, 197.
 SOUS-ACÉTATE de plomb. Action de KO, AzO^5 et de PbO, AzO^5 , 249.
 SPECTRALE (analyse). Recherches des alcalis, 493.

STILBÈNE. (Voyez TOLUYLÈNE.)
 STRYCHNINE, 166.
 STYROLÈNE. États isomériques, 112.
 — Synthèse, 275, 288.
 SUCRÉS (jus). Action des acides, 530.
 SULFATE d'acide borique, 392.
 — d'alumine (essai commercial), 361.
 — de bismuth et d'ammoniaque, 492.
 — de bismuth et de soude, 492.
 SULFATES basiques d'alumine, 9.
 SULFITES d'aniline (action des aldéhydes sur les), 443.
 SULFOBENZIDE, 189.
 SULFOBENZIDATES, 510.
 SULFOBENZOL. (Voyez SULFURE DE TOLUYLÈNE.)
 SULFOBENZOLÈNE, 512.
 SULFOBENZIDAMIDE, 514.
 SULFOCYANURES, 154.
 SULFURE de carbone, 487.
 — dans la benzine et les pétroles, 527.
 SULFURE de mercure et de potassium, 398.
 — de nickel précipité, 340.
 — de phényle, 512.
 — de potassium (combinaison avec HgS), 398.
 — de sélénium, 391.
 — de toluylène, 344.
 SULFURES (action de IH sur quelques), 199.
 SYNTHÈSE de l'acide oxalique et homologues, 124.
 — de l'anthracène, 274.
 — de la naphthaline, 284.
 — du styrolène, 274.
 — du toluène, 113.
 — des résines, 432.

T

TANNIN (dosage), 249, 496.
 TERRE végétale (principes solubles de la), 535.
 TÉTRABROMURE d'acide stéarolique, 353.
 THERMOCHEMISTIQUES (conditions) déterminant les réactions pyrogénées, 122.
 THIALDINE (sels de), 450.
 THIONESSALE, 344.
 THOMSONITE d'Islande, 244.
 TOLUÈNES chlorés, 251.
 TOLUÈNE, 109-218.
 — synthèse pyrogénée, 113.
 — (dérivés sulfurés du), 171.
 TOLUYLÈNE, 171.
 TOLYLE, 343.
 TOPAZE (constitution de la), 245.
 TREMPÉ des borates, 485.
 TRIAMIDE de l'acide triglycolamique, 515.
 TRICHLORHYDRINE, 172.
 TRICHLORONITROBENZINE, 424.
 TRIMETHYLE-BENZINE. (Voyez CUMÈNE.)

TRIMÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM (hydrate de), 448.	VOLUMES. Changements de volumes inverses consécutifs à la formation des sels alcalins, 383.
TRINITO CELLULOSE. (<i>Voy. COTON-POUDRE.</i>)	
TURPETHINE, 359.	
TURPÉTHOLATES, 359.	
	W
U	WISÉRINE, 404.
URANE. Dosage volumétrique, 494.	WOLFRAM (présence de l'indium dans le), 395.
URÉES composées (nouvelle classe d'), 141.	
URINE. Influence sur quelques réactions, 522.	X
	XYLÈNE, 227-342.
V	— bichloré, 233.
VERRES, 456-462-464.	— monochloré, 233-342.
VERT d'aniline, 269.	
VIOLANILINE (matière colorante), 366.	Z
VIOLET Hoffmann, 95.	ZINC (emploi comme réducteur), 487.
VIOLETS de méthylaniline, 363.	

ERRATA

Page 94, ligne 6 : *Au lieu de* sulfate de sodium, *lisez* sulfité de sodium.

Page 102, ligne 10 : *Au lieu de* 650, *lisez* 560.

Page 142, ligne 3^e : *Au lieu de* amylène, *lisez* amylurée.

Page 142, ligne 4 : *Au lieu de* amylurée, *lisez* amylène.

Page 175, ligne 7 en remontant : *Au lieu de* au bain-marie, des cristaux, *lisez* au bain-marie, en présence de l'alcool, des cristaux.

